



**Universidade Federal de São Paulo**

*campus* Diadema

**Instituto de Ciências Ambientais, Químicas e Farmacêuticas**

**Departamento de Ciências Exatas e da Terra**

Yasmin Luz Fernandes

**Síntese e aplicação de nanopartículas funcionalizadas para a  
remoção de óleos em meio aquoso**

2019

YASMIN LUZ FERNANDES

**Síntese e aplicação de nanopartículas funcionalizadas para a  
remoção de óleos em meio aquoso**

Dissertação apresentada à Universidade Federal  
de São Paulo para obtenção do título de mestre.

Profa. Dra. Paula Silvia Haddad Ferreira

*Orientadora*

Profa. Dra. Geórgia Christina Labuto Araújo

*Coorientadora*

Abril

2019



Profs. Drs.:

(Aprovado(a) / Reprovado(a))

Ana Paula de Azevedo Marques

aprovada

Juliana Gardenalli de Freitas

Aprovada

Juliana dos Santos de Souza

Aprovada

Em face dos referidos pareceres, a Comissão Julgadora considera **YASMIN LUZ FERNANDES**,  
Aprovada (Aprovado(a)/Reprovado(a) a receber o título de MESTRE EM CIÊNCIAS  
pela UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO PAULO. Por estarem de acordo, assinam a presente  
ata.

Profa. Dra. Ana Paula de Azevedo Marques

Profa. Dra. Juliana Gardenalli de Freitas

Profa. Dra. Juliana dos Santos de Souza

Profa. Dra. Paula Silvia Haddad Ferreira

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Seção Técnica de Biblioteca – UNIFESP

Fernandes, Yasmin L.

**Síntese e aplicação de nanopartículas funcionalizadas para a remoção de óleos em meio aquoso/ Yasmin Luz Fernandes – Diadema, 2019.**

72 f.

Dissertação de mestrado – Programa de pós-graduação em química- Ciência e tecnologia da sustentabilidade- Universidade Federal de São Paulo – Campus Diadema, 2019.

Orientadora: Profa. Dra. Paula Silvia Haddad Ferreira

Coorientadora: Profa. Dra. Geórgia Christina Labuto Araújo

1. Nanopartículas magnéticas. 2. Nanomateriais. 3. Petróleo. 4. Remediação ambiental. 5. Água.

CDD 628.16833

Para todos os que decidiram voar nas asas  
dos meus sonhos ao meu lado, aos meus  
amores que essa vida não é capaz de estimar a  
minha gratidão.

## Agradecimentos

Inicialmente agradeço à minha orientadora Profa. Dra. Paula Haddad por aceitar o desafio de me orientar, me guiar por áreas diferentes e pelos ensinamentos que levarei por toda minha, juntamente com o carinho que carrego por ela. Agradeço à minha coorientadora Profa. Dra. Geórgia Labuto por ser a receptora do projeto e possibilitar a realidade dessa dissertação.

Agradeço à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo incentivo financeiro, possibilitando total dedicação ao trabalho realizado. À Universidade Federal de São Paulo (Unifesp) pela estrutura oferecida. Ao **Núcleo de Instrumentação para Pesquisa e Ensino (NIPE)** do Centro de Equipamentos e Serviços Multiusuários (CESM-ICAQF) do Instituto de Ciências Ambientais, Químicas e Farmacêuticas da UNIFESP – Campus Diadema.

Agradeço aos amigos do Laboratório de Matéria e Energia (LabMat) por todo apoio e incentivo oferecidos à mim, especialmente a Tati que sempre foi muito ouvinte aos problemas encontrados pelo caminho e incentivadora do meu potencial.

Agradeço imensamente à Deus por me permitir realizar um sonho de criança, aos meus pais pela luta durante a vida pra que meu sonho fosse real, a minha avó por me criar com tanto afeto, coragem e otimismo.

Agradeço ao meu amor dessa e de outras vidas, por ser meu melhor amigo e maior parceiro, por me mostrar que era possível até mesmo nos momentos mais difíceis. À minha Sophia por ser a força dos meus dias e o combustível da minha vida, ao meu grande parquinho que viveu comigo todas as aflições acadêmicas desde a graduação e que agora comemora do céu a minha alegria.

Agradeço a minha sogra que assim como minha mãe, se mostrou imensamente minha fã e esteve ao meu lado em todas as decisões tomadas. À minha mãe, que sonhou esse sonho antes de mim e me fez acreditar que eu sou maior do que o mundo pode imaginar.

Aos amigos e familiares que torceram por esse momento, meu carinho especial a cada um.

## Resumo

O presente trabalho consistiu em sintetizar nanopartículas de ferro do tipo magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) pelo método de coprecipitação, funcionalizá-las com ligantes hidrofóbicos (ácido oleico ou ácido palmítico) para em seguida trocar parcialmente por ligantes hidrofílicos (ácido mercaptosuccínico e cisteína) com o objetivo de conseguir nanomateriais com um núcleo magnético e uma superfície parcialmente hidrofóbica e hidrofílica em 3 diferentes proporções em massa (material funcionalizado com ligante hidrofóbico: ligante hidrofílico) 1:2, 1:3 e 1:4. Os materiais sintetizados foram caracterizados estruturalmente por espectrofotometria de absorção da região do infravermelho- *Fourier transform infrared spectroscopy*- (FTIR) para determinar os grupos funcionais presentes, quantificação de grupamentos tióis por titulação com 5,5'-ditiobis-(2-ácido nitrobenzoico (DTNB) para quantificar os grupos -SH e confirmar o grupo funcional observado em FTIR; difração de raios X para identificar a estrutura cristalina pertencente da magnetita. Foram realizadas curvas magnéticas- *Superconducting quantum interference device* – (SQUID) para identificar a propriedade de superparamagnetismo presente em nanopartículas de magnetita. Finalmente, para caracterização morfológica, foram realizadas microscopia eletrônica transmissão- *Transmission electron microscopy*-(TEM) para identificar a morfologia dos materiais sintetizados.

Os nanomateriais hidrofóbicos (NPAO e NPAP) foram utilizados para retirada de óleo API 45,4 superficial em água deionizada e apenas NPAO foi utilizado para retirada de óleo superficial em água do mar, possibilitando retiradas de até 32% de óleo após a liofilização e retirada de toda água do sistema.

Foi realizado um estudo de estabilidade de emulsões artificiais de óleo/água em diferentes concentrações e utilizando um turbidímetro foi possível verificar emulsões com até 40 minutos de estabilidade sem a necessidade de inserir um agente externo (dispersantes e surfactantes). Tal estudo foi necessário para possibilitar os testes de retiradas do óleo API 45,4 em emulsão óleo/água.

Testes adicionais de retirada de óleo de motor e óleo de soja em superfície de água foram realizados obtendo retiradas de até 39,4% de óleo através dos materiais de superfícies hidrofóbicas NPAO e NPAP.

## Abstract

The present work consisted of synthesizing magnetite iron nanoparticles ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) by the coprecipitation method, functionalizing them with hydrophobic binders (oleic acid or palmitic acid) and then partially exchanging hydrophilic binders (mercaptosuccinic acid and cysteine) for the purpose to obtain nanomaterials having a magnetic core and a partially hydrophobic and hydrophilic surface in 3 different mass proportions (hydrophobic binder functionalized material: hydrophilic binder) 1: 2, 1: 3 and 1: 4. The synthesized materials were structurally characterized by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) spectrophotometry to determine the functional groups present, quantification of thiol groups by titration with 5,5'-dithiobis- (2-nitrobenzoic acid (DTNB) ) to quantify the -SH groups and to confirm the functional group observed in FTIR, X-ray diffraction to identify the crystalline structure belonging to the magnetite. Finally, for morphological characterization, Transmission electron microscopy- (TEM) electron microscopy was performed to identify the morphology of the synthesized materials.

The hydrophobic nanomaterials (NPAO and NPAP) were used for removal of surface API 45.4 oil in deionized water and only NPAO was used to remove surface oil in sea water, allowing withdrawals of up to 32% oil after lyophilization and removal of all system water.

A stability study of artificial oil / water emulsions in different concentrations was carried out and using a turbidimeter it was possible to verify emulsions with up to 40 minutes of stability without the need to insert an external agent (dispersants and surfactants). Such a study was necessary to enable oil extraction tests of API 45.4 in oil / water emulsion.

Additional tests for the removal of engine oil and soybean oil on the water surface were performed obtaining up to 39.4% oil withdrawals through the NPAO and NPAP hydrophobic surface materials.



## Lista de Abreviaturas e Siglas

**NP-** Nanopartículas de magnetita

**AO-** Ácido oleico

**AP-** Ácido palmítico

**NPAO-** Nanopartículas de magnetita recobertas com ácido oleico

**NPAP-** Nanopartículas de magnetita recobertas com ácido palmítico

**MSA-** Ácido mercaptossuccínico

**Cys-** Cisteína

**NPAOMSA 1:2-** Nanopartículas de magnetita funcionalizadas com ácido oleico e ácido mercaptossuccínico em proporção 1:2 em massa.

**NPAOMSA 1:3-** Nanopartículas de magnetita funcionalizadas com ácido oleico e ácido mercaptossuccínico em proporção 1:3 em massa.

**NPAOMSA 1:4-** Nanopartículas de magnetita funcionalizadas com ácido oleico e ácido mercaptossuccínico em proporção 1:4 em massa.

**NPAOCys 1:2-** Nanopartículas de magnetita funcionalizadas com ácido oleico e cisteína em proporção 1:2 em massa.

**NPAOCys 1:3-** Nanopartículas de magnetita funcionalizadas com ácido oleico e cisteína em proporção 1:3 em massa.

**NPAOCys 1:4-** Nanopartículas de magnetita funcionalizadas com ácido oleico e cisteína em proporção 1:4 em massa.

**NPAPMSA 1:2-** Nanopartículas de magnetita funcionalizadas com ácido palmítico e ácido mercaptossuccínico em proporção 1:2 em massa.

**NPAPMSA 1:3-** Nanopartículas de magnetita funcionalizadas com ácido palmítico e ácido mercaptossuccínico em proporção 1:3 em massa.

**NPAPMSA 1:4-** Nanopartículas de magnetita funcionalizadas com ácido palmítico e ácido mercaptossuccínico em proporção 1:4 em massa.

**NPAPCys 1:2-** Nanopartículas de magnetita funcionalizadas com ácido palmítico e cisteína em proporção 1:2 em massa.

**NPAPCys 1:3-** Nanopartículas de magnetita funcionalizadas com ácido palmítico e cisteína em proporção 1:3 em massa.

**NPAPCys 1:4-** Nanopartículas de magnetita funcionalizadas com ácido palmítico e cisteína em proporção 1:4 em massa.

**FTIR**- Espectroscopia vibracional na região do infravermelho com Transformada de Fourier.

**DTNB**- 5,5'- Ditiobis (2- ácido nitrobenzoico).

**DRX**- Difração de raios X

**API**- Unidade criada pela American Petroleum Institute.

**NTU**- Unidades Nefelométricas de Turbidez

**TEM**- Transmission electron microscopy

## Lista de Figuras

**Figura 1.** Movimentos eletrônicos de rotação e spin.

**Figura 2.** Estrutura cristalina de magnetita.

**Figura 3.** Ciclo ilustrado da água no meio ambiente.

**Figura 4.** Imagens acima da dispersão do petróleo após o acidente no Golfo do México em 2010.

**Figura 5.** Ilustração do método de obtenção das NPs magnéticas (denominadas SPIONS), recobertas com ácido oleico (AO) ou ácido palmítico (AP).

**Figura 6.** Estruturas: (a) ácido oleico (AO); (b) ácido palmítico (AP).

**Figura 7.** Estruturas: (a) ácido mercaptosuccínico (MSA); (b) cisteína (Cys)

**Figura 8.** Reação do composto DTNB com o grupamento tiól (-SH) resultando no composto TNB.

**Figura 9.** Etapas da metodologia de remoção do óleo em duas camadas.

**Figura 10.** Difratomogramas de magnetita (linha vermelha), NPAP (linha preta) e NPAO (linha azul).

**Figura 11.** Difratomogramas dos materiais NPAOMSA 1:2 (linha preta) e NPAOMSA 1:3 (linha vermelha). Os difratogramas estão deslocados para melhor visualização.

**Figura 12.** Difratomogramas das NPAOCys 1:2 (linha preta); NPAPCys 1:3 (linha vermelha) e NPAOCys 1:4 (linha azul). Os difratogramas estão deslocados para melhor visualização.

**Figura 13.** Difratomogramas de raios X para amostra da magnetita (linha azul) e da cisteína (linha preta) em ângulo  $Q$  para nível de comparação.

**Figura 14.** Difratomogramas de NPAPMSA 1:2 (linha preta), NPAPMSA 1:3 (linha vermelha) e NPAPMSA 1:4 (linha azul). Os difratogramas foram deslocados para melhor visualização.

**Figura 15.** Difratomogramas de NPAPCys 1:2 (linha preta), NPAPCys 1:3 (linha vermelha) e NPAPCys 1:4 (linha azul). Os difratogramas foram deslocados para melhor visualização.

**Figura 16.** Estrutura ortorrômbica da magnetita (Haddad e Seabra, 2012).

**Figura 17.** Espectro de FTIR da amostra NPAO.

**Figura 18.** Espectros de FTIR dos materiais NPAOMSA 1:2 (linha preta), NPAOMSA1:3 (linha vermelha) e NPAOMSA 1:4 (linha azul). Os espectros estão deslocados para melhor visualização.

**Figura 19.** Espectro de FTIR de uma amostra de cisteína.

**Figura 20.** Espectros de FTIR para as amostras NPAOCys 1:2 (linha preta), NPAOCys1:3 (linha vermelha) e NPAOCys1:4 (linha azul). Os espectros estão deslocados para melhor visualização.

**Figura 21.** Espectros de FTIR para as amostras NPAPMSA 1:2 (linha preta), NPAOMSA 1:3 (linha vermelha) e NPAOMSA 1:4 (linha azul). Os espectros estão deslocados para melhor visualização.

**Figura 22.** Espectros de FTIR para as amostras NPAPCys 1:2 (linha preta), NPAOCys1:3 (linha vermelha) e NPAOCys1:4 (linha azul). Os espectros estão deslocados para melhor visualização.

**Figura 23.** Curva de analítica empregada para titulação com DTNB.

**Figura 24.** Imagem de TEM para as nanopartículas recobertas com ácido oleico.

**Figura 25.** Curva magnética da amostra NPAO.

**Figura 26.** Curvas magnéticas das amostras NPAOMSA 1:2, NPAOMSA 1:3 e NPAOMSA 1:4.

**Figura 27.** Medidas magnéticas das amostras NPAOCys 1:2, NPAOCys 1:3 e NPAOCys 1:4.

**Figura 28.** Curva magnética da amostra NPAP.

**Figura 29.** Curvas magnéticas das amostras NPAPMSA 1:2, NPAPMSA 1:3 e NPAPMSA 1:4.

**Figura 30.** Curvas magnéticas das amostras NPAPCys 1:2, NPAPCys 1:3 e NPAPCys 1:4.

**Figura 31.** a) emulsões 0,5g/L e 5g/L, b) emulsão 5g/L em cubeta de vidro e c) emulsão 0,1g/L.

## **Lista de tabelas**

**Tabela 1.** Informações estruturais da magnetita.

**Tabela 2.** Tamanho do cristalito dos materiais NPAO e NPAP.

**Tabela 1.** Tamanho do cristalito de magnetita das amostras NPAPMSA 1:2, 1:3, 1:4 e NPAPCYS 1:2, 1:3, 1:4.

**Tabela 3.** Tamanho do cristalito de magnetita nas amostras NPAOMSA 1:2, 1:3, e NPAOCys 1:2, 1:3, 1:4.

**Tabela 4.** Tamanho do cristalito de magnetita das amostras NPAPMSA 1:2, 1:3, 1:4 e NPAPCYS 1:2, 1:3, 1:4.

**Tabela 5.** Diferentes nanomateriais e principais utilizações para remediação ambiental.

**Tabela 6.** Principais parâmetros dos trabalhos analisados para introduzir a metodologia do presente trabalho.

**Tabela 7.** Valores de turbidez das emulsões de óleo API 45,4 preparadas em água destilada deionizada após diferentes tempos.

**Tabela 8.** Valores de turbidez das emulsões 0,5g/L e 0,1g/L.

**Tabela 9.** Resultados dos testes de retirada do óleo com os nanomateriais.

**Tabela 10.** Variação de tempo de contato de NPAO em emulsão óleo/água 1g/L.

## SUMÁRIO

Agradecimentos.....	5
Resumo.....	6
Abstract.....	7
Lista de abreviaturas e Siglas.....	8
Lista de Figuras.....	10
Lista de Tabelas.....	12
<b>1. Introdução.....</b>	<b>15</b>
1.1. Nanomateriais: uma abordagem histórica.....	16
1.2. Nanopartículas Magnéticas de ferro.....	17
1.2.1. Características magnéticas.....	19
1.2.2. Características estruturais.....	19
1.3. Nanotecnologia para remediação ambiental.....	21
1.4. Nanotecnologia presente no meio ambiente.....	22
1.1. A descoberta do petróleo em conjunto com o desenvolvimento tecnológico.....	23
1.2. Petróleo como um poluente em potencial.....	25
1.3. Alternativas de remediação para retirada de petróleo em ambientes aquosos.....	27
<b>2. Objetivos .....</b>	<b>29</b>
<b>3. Metodologia.....</b>	<b>29</b>
3.1. Metodologia de síntese.....	30
3.1.1. Síntese das nanopartículas de ferro através do método de coprecipitação.....	31
3.1.2. Recobrimento da superfície das nanopartículas com os ligantes hidrofóbicos ácido oleico (AO)/ácido palmítico (AP).....	31

3.1.3. Troca parcial dos ligantes hidrofóbicos pelos ligantes hidrofílicos.....	32
3.2. Caracterizações.....	32
3.2.1. Difração de raios X.....	32
3.2.2. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	32
3.2.3. Quantificação de –SH por titulação com DTNB.....	33
3.2.4. Microscopia eletrônica de transmissão.....	34
3.2.5. Medidas Magnéticas.....	35
<b>4. Resultados e Discussão.....</b>	<b>38</b>
4.1. Difração de raio-X.....	38
4.2. FTIR.....	47
4.3. Quantificação de –SH com titulação com DTNB.....	51
4.4. Microscopia eletrônica de transmissão.....	53
4.5. Magnetização.....	54
4.6. Aplicações em óleos.....	58
4.6.1. Remoção superficial do óleo API 45,4 utilizando NPAO e NPAP como removedores.....	59
4.6.2. Estudo de estabilidade da emulsão óleo/água e testes de retirada de óleo com NPAO e NPAP .....	60
4.6.3. Retiradas superficiais de óleos de soja e motor utilizando os nanomateriais NPAO e NPAP .....	65
<b>5. CONCLUSÃO.....</b>	<b>66</b>
<b>6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>67</b>

## 1. INTRODUÇÃO

### 1.1. Nanomateriais: uma abordagem histórica

Nos últimos anos vem sendo crescente o interesse na nanociência, de forma que muitas pesquisas em torno deste assunto têm sido apresentadas, uma vez que a escala nano, no ramo da nanotecnologia, proporciona uma vasta aplicabilidade, devido às importantes propriedades presentes nos materiais preparados. Este ramo da ciência estuda propriedades que são diferenciadas em relação ao material macivo, e explora aplicações de materiais que possuem pelo menos uma das suas dimensões na escala nanométrica ( $1\text{ nm} = 10^{-9}\text{ m}$ ).

Os nanomateriais pertencem a uma classe que engloba as nanopartículas (NPs), nanotubos, materiais mesoporosos, nanofios, entre outros, e que devido ao seu tamanho, possuem elevada área superficial, consequentemente maior reatividade química, melhores propriedades ópticas, mecânicas, térmicas, dentre outras, que os tornam muito promissores para inúmeras aplicações (Quina, 2004).

Em 1959 o surgimento dos estudos em nanotecnologia se iniciou com a palestra do físico americano Richard Feynman (1918-1988) quando citou *“há muito espaço lá embaixo”*, se referindo a diversidade de materiais de estruturas nanométricas com propriedades específicas quando comparados com os de maior escala (Feynman, 1959).

Para aprimoramento dos estudos, em Zurique no ano de 1981, foi concebido o primeiro Microscópio de Varredura por Tunelamento, garantindo o Prêmio Nobel de Física em 1986 para os cientistas Gerd Binnig e Heinrich Rohrer (Schulz, 2018). O referido recurso tecnológico foi de fundamental importância para os estudos da nanotecnologia, permitindo visualizar e dimensionar diferentes combinações atômicas em nanomateriais (Alves, 2004).

Contudo em 1986, com a publicação do livro *“Enginess of Creation”* (Oliveira, 2018) do autor Eric Drexler, houve uma popularidade na área da nanociência. No livro o autor narra uma história fictícia onde robôs constroem outros robôs idênticos a eles partindo da criação de átomos de forma limpa e sem desperdício energético. O livro não foi bem aceito pela comunidade científica por ser uma história de ficção, mas foi para a população um novo olhar do desenvolvimento científico na área da Nanociência (Alves, 2004).



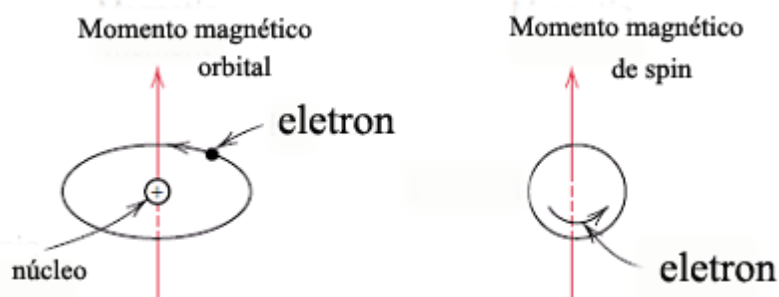
Ao decorrer do tempo até os dias atuais, diversos nanomateriais foram descobertos em conjunto com suas propriedades abrindo um vasto e inovador conjunto de conhecimentos para a Nanociência. Entretanto, muitos nanomateriais ainda são descobertos e sintetizados, juntamente com as possibilidades variadas de aplicações, como nas áreas: médica, materiais, cosméticos, eletrônica e ambiental (Zarbin, 2007; Machado, 2018; Zaroni, 2018).

O desenvolvimento da nanotecnologia abre novas perspectivas para a retirada de contaminantes orgânico/inorgânicos de sistemas aquosos (Patil et. al.; 2015). Nos últimos anos os estudos com nanopartículas para remediação ambiental apresentam diversas vantagens, como a grande capacidade adsorvente proveniente de sua considerável superfície de contato, grande resistência mecânica, atividade catalítica e magnetismo (Rodvalho, 2015).

## **1.2. Nanopartículas Magnéticas de ferro.**

### **1.2.1. Características magnéticas**

Forças magnéticas são geradas através do movimento de partículas eletricamente carregadas. Em nível atômico essas forças são iniciadas pelo movimento de elétrons na eletrosfera, sendo o movimento orbital em volta ao núcleo que gera um campo magnético de menor intensidade e tem o momento magnético gerado pela rotação do elétron em seu próprio eixo (spin), fazendo com que cada elétron possa gerar um campo magnético (Callister, 2009). A Figura 1 permite visualizar a diferença entre as duas formas do elétron gerar um campo magnético.



**Figura 1.** Movimentos eletrônicos de rotação e spin.

Fonte: Callister, 2009.

Por possuir vários elétrons, os momentos magnéticos individuais vetoriais de cada elétron são somados, originando o momento magnético do átomo que mesmo possuindo partículas carregadas no núcleo (prótons) não são considerados seus momentos magnéticos por possuir intensidade desprezível em relação aos momentos magnéticos eletrônicos (Callister, 2009).

Nanopartículas de ferro têm como característica principal apresentarem propriedades físicas e químicas que diferem tanto de seus materiais massivos quanto de espécies atômicas ou moleculares das quais são derivadas. Efeitos quânticos de tamanho, dependência entre estruturas eletrônicas, efeitos de superfície, alto valor da relação entre área superficial e volume são algumas características do comportamento diferenciado de NPs (Liveri, 2006). Tais materiais, devido a efeitos quânticos de tamanho e elevada razão área de superfície por volume, tendem a apresentar comportamentos magnéticos diferenciados, tais como o tunelamento quântico de magnetização, uma vez que cada partícula passa a constituir um monodomínio magnético (Gupta e Gupta, 2005; Kim et al, 2001; Francisquini, 2014).

Materiais ferromagnéticos e ferrimagnéticos com dimensões estendidas tendem a possuir uma grande quantidade de domínios magnéticos, o que resulta na diminuição de sua energia magnetostática. Quando tais materiais são submetidos à influência de um campo magnético externo, o alinhamento de seus momentos magnéticos na direção do campo aplicado resulta em um aumento de sua magnetização. Este aumento ocorre até que um valor máximo de magnetização é atingido, conhecido como magnetização de saturação (*MS*), sendo o mesmo característico de cada tipo de material. Diminuindo a intensidade do campo magnético aplicado, processos de relaxação tendem a diminuir a magnetização do material. Entretanto, quando atingido o valor zero de campo aplicado, parte dos momentos magnéticos ainda permanece acoplada, o que resulta em uma magnetização residual denominada remanência (*MR*). Para que a magnetização do material atinja novamente o valor zero, um campo magnético com sentido contrário ao inicialmente aplicado deve ser aplicado. A intensidade desse campo magnético contrário denomina-se coercividade (*HC*) (Zhang et al, 2010; Pereira et al, 2018).

Especificamente as nanopartículas magnéticas de ferro que são sintetizadas através de sais de ferro II e III e uma base fraca, levando a formação de óxidos como a magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), maguemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) e hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), tendo destaque a aplicação de magnetita e maguemita em estudos de remediação ambiental (Rodvalho, 2015) (Zhao et. al., 2011).

Magnetita e maguemita possuem maior destaque para a remediação ambiental por possuírem superparamagnetismo, o que as tornam eficientes para locomoção na região contaminada e a retirada do poluente em conjunto com o material, possibilitando o manejo do coproduto formado e sua atoxicidade, possibilitando seu uso para remediação ambiental em água. (Goulart et. al., 2016).

### 1.2.2. Características estruturais

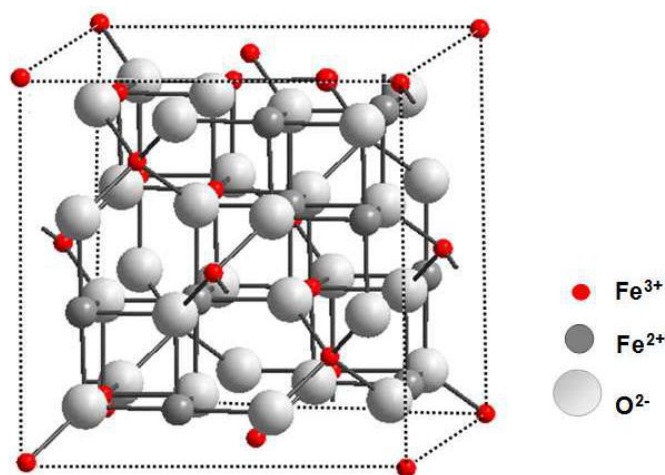
Há diferentes nanopartículas de óxido ferro, como por exemplo magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), maguemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), wustita ( $\text{FeO}$ ), entre outros. Apenas a magnetita e a maguemita (que pode ser obtida pela mesma síntese da magnetita e coexistindo com a mesma) possuem superparamagnetismo, o que inspira real interesse para esse trabalho.

A magnetita é um óxido misto de ferro, ou seja, possui o Fe em seus dois diferentes estados de oxidação (II e III), sendo 27,6 % de oxigênio e 72,4 % de ferro em sua composição. Sua estrutura cristalina é um sistema cúbico centrado com estrutura *espinélio* invertido, sendo a cela unitária contendo 56 átomos, sendo 32 átomos de oxigênio e 24 átomos de ferro, separados em 16 cátions  $\text{Fe}^{3+}$  e 8 cátions  $\text{Fe}^{2+}$  (Noval et al, 2017; Haddad e Seabra, 2012).

A tabela 1 apresenta informações estruturais da magnetita enquanto a figura 4 ilustra a estrutura cristalina da magnetita.

**Tabela 1.** Informações estruturais da magnetita.

<b>Fórmula química</b>	$\text{Fe}_3\text{O}_4$
<b>Estrutura cristalina</b>	Espinélio invertido
<b>Posição do <math>\text{Fe}^{3+}</math> na cela unitária</b>	Posições tetraédricas e octaédricas
<b>Posição do <math>\text{Fe}^{2+}</math> na cela unitária</b>	Posições octaédricas
<b>Posições dos picos em difração de raios x (DRX)</b>	2,96 - 2,53 – 1,61 – 1,48 – 1,09
<b>Classe</b>	Óxido
<b>Célula unitária</b>	Cúbica



**Figura 2.** Estrutura cristalina de magnetita.

Fonte: Farriazo, 2017.

A estrutura da magnetita aliada com sua vasta área superficial derivada do seu tamanho reduzido, possibilita a funcionalização superficial da mesma, sendo possível interagir o núcleo de magnético com compostos de interesse e manter as propriedades de interesse da magnetita.

Todas as características apresentadas explicam o crescimento na quantidade de modificação de materiais de magnetita em escala nanométrica funcionalizadas com diferentes compostos para aplicações em áreas diversas como na medicina como carregadores de fármacos, em remediação ambiental como retiradores de poluentes e nas áreas tecnológicas permitindo a compactação de materiais.

### **1.3. Nanotecnologia para remediação ambiental**

Devido as características supracitadas, os nanomateriais, em especial as nanopartículas ferromagnéticas, têm sido utilizados na descontaminação ambiental por possuir alta reatividade química, sendo empregados na descontaminação de solos e águas, podendo ser usados de forma direta ou indireta, quando depositados sobre polímeros, vidros e metais (Li et al, 2006). Assim, como consequência das NPs magnéticas não serem fotocatalisadoras, ou seja, não necessitarem de radiação, elas apresentam possibilidade para retirar contaminantes em maiores profundidades no solo, águas subterrâneas e ambientes aquosos de aspectos turvos (Paschoalino et al, 2010).

Estudos empregando nanopartículas de ferro como adsorventes de metais pesados especificamente, intensificaram a aplicação de tais materiais para descontaminação de

águas, isso porque os mesmos podem ser empregados em amplo intervalo de valores de pH, não apresentam toxicidade e apresentam estados de oxidação variados (Silva, 2015).

Galembeck et al, 2007 sintetizaram um material conhecido como nanoesponja hidrofóbica, o qual apresenta forte interação com o óleo. O referido material, no entanto, tem a desvantagem de reter água juntamente com o óleo, dificultando a recuperação do material adsorvido de interesse.

Ao desenvolver preocupações com a quantidade de nanomateriais dispersos no meio ambiente com a finalidade de remediação ambiental, alguns estudos demonstraram a dispersão por aerosol, aumentando a distribuição do nanomaterial sem a necessidade de inserir em maior quantidade. Assim é possível identificar que materiais em escala nano podem ser utilizados para casos de remediação ambiental com variáveis formas de dispersão consequente da escala (Gomes, 2018).

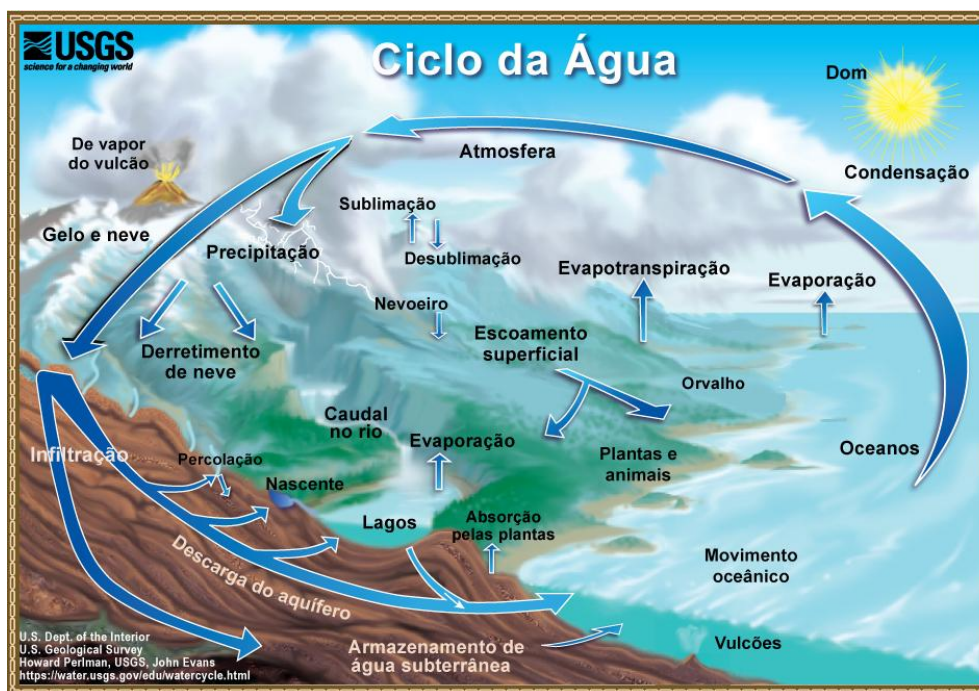
É neste contexto que o presente trabalho se situa, ou seja, em um estudo, físico-químico das propriedades magnéticas, morfológicas e estruturais das nanopartículas de óxido de ferro superparamagnéticas (SPIONs- *Superparamagnetic iron oxide nanoparticles*) recobertas com ligantes hidrofóbicos e hidrofílicos com a intenção de desenvolver um potencial remediador para descontaminação de óleo em sistemas aquosos.

#### **1.4. Nanotecnologia presente no meio ambiente**

Em 2004 a Royal Society and the Royal Academy of Engineering reportou um estudo em relação a toxicidade de nanomateriais expostos ao meio ambiente com a intenção de serem carregadores de poluentes, levantando uma preocupação em relação aos riscos oferecidos aos seres humanos e a todo meio ambiente devido a exposição desses nanomateriais de forma mais intensa cada vez mais (Royal Society, 2004).

A diversidade de nanomateriais utilizados para remediação ambiental em água e solo, causam dificuldades em obter um estudo amplo de toxicidade desses materiais no meio ambiente, sendo necessário um estudo ainda mais específico nessa área para ser possível relatar os danos que esses materiais podem causar quando são vestígios de uma remediação ambiental. Com isso, torna-se necessário realizar estudos de toxicidade de uma forma mais individualizada e uma preferência pela utilização de materiais de rápida e eficiente retirada de poluentes, minimizando impactos não deixando material residual disperso ao meio ambiente (Moore, 2006).

Devido a intensa produção de carregadores de poluentes em escala nano em ambiente aquoso, torna-se importante o conhecimento do ciclo da água na natureza, a fim de entender os impactos causados em casos de vestígios dos materiais em ambientes aquosos. Na Figura 3 o ciclo da água é apresentado de forma ilustrativa.



**Figura 3.** Ciclo ilustrado da água no meio ambiente.

Fonte: (USGS, Evans)

Através do ciclo da água pode-se notar que materiais residuais podem poluir outras fontes de água por arraste de correnteza, assim como podem contaminar plantas e animais consumidores da água contaminada, poluir em conjunto a atmosfera de os materiais possuírem condições de evaporação em temperatura ambiente por tensão superficial. A área contaminação é de grande extensão.

As nanopartículas de ferro do tipo magnetita como carregadoras de poluentes possui eficiência por serem superparamagnéticas, o que influencia em uma retirada eficaz de todo material utilizado, não obtendo vestígios e ainda possibilitando a retirada eficaz do poluente em interação com o material de núcleo magnético do tipo magnetita.

### 1.5. A descoberta do petróleo em conjunto com o desenvolvimento tecnológico

Alguns estudos demonstram que o petróleo é conhecido desde a antiguidade, tendo sido mencionado em textos da Bíblia, no Antigo Testamento, e utilizado no

Oriente Médio como combustível para a manutenção do fogo, onde há relatos de sua comercialização desde 1272 na Pérsia (UFRJ, 2014). Contudo, apenas no século XIX na Escócia que descobriram a possibilidade de refinamento do petróleo, permitindo gerar daquele material negro e viscoso, diferentes materiais com propriedades e possibilidades distintas de utilização.

Em 1859 foi perfurado o primeiro poço de exploração de petróleo na Pensilvânia, iniciando a comercialização do mesmo pelos Estados Unidos, constituindo assim o início da exploração petrolífera no mundo (UFRJ, 2014).

Até o final do século XIX, os americanos eram os únicos a explorarem e comercializarem o petróleo, iniciando uma forte concorrência apenas no final do século quando a Rússia entrou no mercado em escala mundial, gerando uma rivalidade comercial entre as grandes nações da época.

A utilização do petróleo na Primeira Guerra Mundial foi um marco para a popularidade dessa mistura de compostos orgânicos, sendo fundamental para o uso em submarinos e aviões como armas de guerra. Adicionalmente, e como estava iniciando o setor automobilístico, o petróleo como combustível foi fundamental para o desenvolvimento tecnológico globalizado (UFRJ, 2014). Com a intensa utilização do petróleo, foi possível diminuir barreiras geradas por distâncias físicas e disseminar o comércio internacional de diferentes produtos, contribuindo intensamente para a globalização.

No Brasil em 1921, o ministro da agricultura Fernando Costa, anunciou que em Salvador, havia sido descoberta a primeira jazida de petróleo brasileira onde foi perfurado um poço de 208 metros para obter o gotejamento do óleo. Nesse poço foi possível a retirada de 70 litros de petróleo cru, sendo uma quantidade muito pequena, mas essencial para a busca de petróleo no território brasileiro para exploração e comercialização (History, 2019).

Nas últimas décadas, foi descoberto no Brasil a região do pré-sal, que é uma vasta bacia sedimentar marinha rica em óleos de menor densidade, os quais possuem um alto valor de mercado, uma vez que óleos de elevado API (quanto maior o grau API, menor é a densidade comparada dos óleos presentes no petróleo) possuem maior valor econômico devido a diversidade de produtos que podem ser obtidos, uma vez que apresentam cadeias orgânicas de menor número de átomos carbono (Petrobras, 2014).

Atualmente o Brasil possui 29 bacias de interesse para pesquisa de petróleo, totalizando uma área de 7,175 milhões de km<sup>2</sup> de possibilidades de exploração do

petróleo em território brasileiro. Porém, a parte explorada efetivamente é pequena frente ao todo, tendo em vista que nem todas as áreas são seguras e/ou economicamente viáveis para a exploração (ANP, 2019).

Devido a maior parte da exploração de petróleo no Brasil se dar em ambientes marinhos, a possibilidade de contaminação é iminente e, em casos de acidentes com vazamentos, a contaminação de ambientes aquosos pode atingir dimensões imensuráveis, com consequências catastróficas ao meio ambiente. Sendo a Petrobrás a maior exploradora do petróleo brasileiro, ela dispõe de normas e procedimentos internos para redução de riscos e evitar impactos ambientais, as quais são elencadas a seguir (Petrobrás, 2019):

- Reduzir os riscos à segurança e saúde das pessoas e fortalecer a segurança dos processos;
- Cuidar uns dos outros no ambiente de trabalho e, na dúvida, parar e procurar ajuda;
- Prevenir e minimizar impactos ambientais de projetos, processos e produtos;
- Prevenir, monitorar e controlar os impactos de nossas atividades sobre as comunidades onde atuamos;
- Considerar os requisitos de SMS e a mudança do clima nas decisões de negócio;
- Fortalecer a cultura de SMS com foco na educação, capacitação e conscientização;
- Comunicar de forma transparente as informações e o desempenho em SMS;
- Buscar o alinhamento às boas práticas de SMS da indústria, em conformidade com a legislação, regulação, normas e padrões;
- Prever e responder com prontidão às situações de emergência;
- Requerer dos fornecedores e parceiros o respeito aos requisitos e recomendações de SMS;
- Implementar continuamente a melhoria em SMS.



### 1.6. Petróleo como um poluente em potencial

Em 1989 ocorreu um dos maiores desastres petrolíferos do mundo, o navio petroleiro Exxon Valdez colidiu com rochas na costa do Alasca, que gerou um derrame de aproximadamente 40 milhões de litros de petróleo, contaminando praias e causando a morte de muitos animais (Jornal da UNICAMP, 2017).

Na região do Golfo Pérsico aconteceram dois dos maiores acidentes com petróleo no mundo, um em fevereiro de 1983 em Nowruz no Irã, e outro em janeiro de 1991, durante a Guerra do Golfo no Kuwait. Os acidentes foram responsáveis por derramar 260 mil toneladas e 1 milhão e 360 mil toneladas de petróleo, respectivamente, causando contaminação das áreas afetadas, juntamente com perdas incalculáveis na fauna e flora dos locais atingidos (Guida, 2018).

O maior acidente com vazamento de petróleo aconteceu em abril de 2010 no qual durou 87 dias, com um inicial vazamento de gás que originou a explosão da plataforma de exploração Deepwater Horizon, localizada na costa da Lousiana (EUA), no Golfo do México. O acidente resultou em um vazamento de 5 milhões de barris de petróleo no mar, contaminando os ecossistemas, causando a morte de milhares animais e a contaminação de cerca de 1500 Km do litoral norte-americano, o que gerou além de todo problema ambiental também prejuízos relativos a outras áreas de interesse econômico (Greenpeace, 2015). A Figura 4 mostra imagem aérea de espalhamento do óleo após a explosão da plataforma no Golfo do México.



**Figura 4.** Imagens acima da dispersão do petróleo após o acidente no Golfo do México em 2010.

Fonte: El País, 2015.

Nos processos de remediação ambiental são empregados métodos diversos, em destaque para o recolhimento do óleo, onde água do mar é arrastada conjuntamente com o mesmo, necessitando de destinação e/ou tratamento posterior tanto para a recuperação de óleo como da água misturada ao mesmo.

Além dos diversos acidentes ocorridos com derrame de óleos, causando grandes prejuízos ambientais e econômicos, o processo de dessalgação do petróleo, utilizando água doce para retirar o sal do mesmo, gera de 3 a 7 barris de água para cada barril de petróleo produzido (um barril corresponde a cerca de 158,98 L) (Kunert et. al. 2007). Portanto, esta água contaminada com sais e óleo de menor densidade necessita de estratégias de recuperação.

### **1.7. Alternativas de remediação para retirada de petróleo em ambientes aquosos**

Em uma situação de derrame de petróleo algumas ações devem ser tomadas de imediato, como:

- inserção de barreiras contedoras flutuantes que vão diminuir a dissipação do óleo em água dada por correntes marítimas e ventos, possibilitando medidas concentradas de remoção do óleo do meio;
- iniciar a retirada do material, após contenção do espalhamento, levando em consideração a constituição do petróleo derramado uma vez que os óleos apresentam densidades que permitem que os mesmos se distribuam ao longo de toda a coluna d'água, podendo ser emulsionados devido a movimentação da água com o óleo ou ainda depositar-se ao fundo do leito marinho;
- dispersar os vestígios de óleo restante com o uso de substâncias autorizadas para o ambiente atingido, o que fará com que a interação entre as moléculas que compõem o óleo sejam enfraquecidas, dissipando a mancha superficial maior em menores, possibilitando a degradação desse material orgânico por microorganismos e a penetração de luz e oxigenação no ambiente aquoso ( Petrobras, 2018).

Uma possibilidade de remoção do óleo no ambiente aquoso contaminado é por chamas controladas, o que no Brasil é proibido, mas é usualmente utilizada em outros países, como os Estados Unidos. A técnica consiste em atear fogo na mancha de óleo, gerando a queima do óleo derramado e consequentemente a liberação de entrada de luz na coluna d'água, porém, tal alternativa gera subprodutos derivados da queima que são intensos contaminantes do meio ambiente (Super Interessante, 2018).

As situações de contaminação por petróleo despertam muita atenção da ciência em busca de soluções para remediar os danos ambientais e consequentemente, minimizar as consequências econômicas com a perda de óleo em água, levando ao desenvolvimento de materiais que permitam a remoção do óleo derramado e a recuperação do mesmo.

O emprego de nanopartículas magnéticas para remediação ambiental tem despertado grande interesse devido a possibilidade da retirada de contaminantes presentes em solução e que interagiram com as mesmas, através da simples aplicação de um campo magnético. Tal alternativa atrai a atenção por promover uma remoção limpa, sem produção de subprodutos residuais no meio ambiente. A vasta área superficial que permite a funcionalização das nanopartículas também acrescenta vantagens para a sua aplicação na remoção de poluentes, já que é possível inserir diferentes compostos à superfície das nanopartículas com a intenção de uma melhor interação com a substância a ser removida (Silveira, 2016).

Diferentes nanomateriais tem sido utilizados na remediação ambiental, a tabela 5 apresenta a relação de alguns nanomateriais e seu respectivo uso na remediação ambiental.

**Tabela 2.** Diferentes nanomateriais e principais utilizações para remediação ambiental.

Principais usos em remediação ambiental	Principais nanomateriais
<b>Adsorção</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Nanotubos de carbono</li> <li>• Nanopartículas de óxidos metálicos (ferro, titânio, alumínio)</li> <li>• Polímeros</li> </ul>
<b>Desinfecção</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Nanopartículas de Ag</li> <li>• Nanopartículas de ZO</li> <li>• Nanopartículas de TiO<sub>2</sub>,</li> <li>• Nano-CeO</li> <li>• NTC</li> <li>• Fullerenos</li> <li>• Magnésio</li> </ul>
<b>Fotocatálise</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• TiO<sub>2</sub></li> </ul>
<b>Membranas</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Nanofibras</li> </ul>

- Nanocompostos
- Zeólitas

*Fonte: elaborada pela autora com referência direta de Silveira, 2016.*

É possível notar a vasta variedade de nanomateriais utilizados para remediação ambiental, sendo que atuação por processos de adsorção são importantes devido o potencial de remover contaminantes sem necessariamente depender de uma interação forte, possibilitando a separação dos materiais do meio aquoso, o que por vezes permite o seu reuso e a recuperação/ tratamento do poluente (Silveira, 2016).

Polímeros de grafíteno na superfície de nanopartículas de ferro foram sintetizados para a remoção de óleo vegetal em situação de emulsão em água. A retirada do óleo em emulsão foi realizada em temperatura ambiente e através do magnetismo das nanopartículas de ferro, realizando o procedimento de forma sustentável (Chang, 2016).

Dentro desta perspectiva, nanopartículas de alumínio funcionalizadas com resíduo de petróleo foram aplicadas em emulsão de óleo cru Colombiano de API 33 em ambiente aquoso salinizado, visando a remoção do óleo por adsorção, já que a nanopartícula funcionalizada é fundamental para a interação com o óleo cru, possibilitando a remoção do mesmo (Nassar, 2014).

## **2. OBJETIVOS**

Os objetivos gerais do presente trabalho consistiram em sintetizar, funcionalizar e caracterizar nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , nas seguintes etapas:

- 1) Síntese das nanopartículas de ferro ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) pelo método da coprecipitação de sais de Fe;
- 2) Investigação do recobrimento parcial com ligantes hidrofóbicos (ácido oleico e ácido palmítico) e hidrofílicos (ácido mercaptossuccínico e cisteína), em diferentes proporções em massa;
- 3) Caracterização estrutural, morfológica e magnética dos materiais obtidos; através das técnicas de espectroscopia vibracional na região do infravermelho, difração de raio X, quantificação de  $-\text{SH}$  por titulação com DTNB, microscopia eletrônica de transmissão e medidas de magnetização.

Após a síntese e caracterizações dos nanomateriais, as aplicações foram realizadas nas etapas descritas:

- 1) Remoção superficial de óleo API 45,4 com os materiais NPAO e NPAP
- 2) Estudo de estabilidade da emulsão óleo/água
- 3) Testes de retirada de óleo em sistema de emulsão com os materiais NPAO e NPAP
- 4) Retiradas superficiais de óleo de soja, óleo de motor e óleo de banho com os materiais NPAO e NPAP.

### **3. METODOLOGIA**

#### **3.1. Metodologia de síntese**

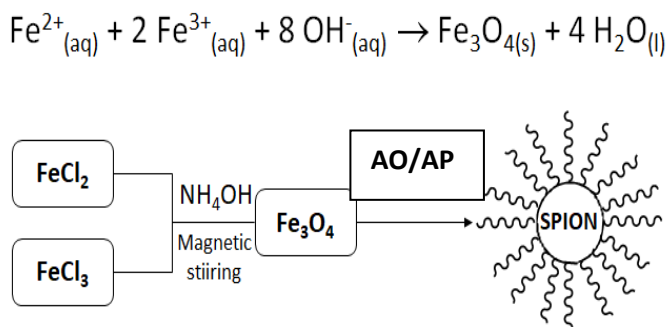
##### **3.1.1. Síntese das nanopartículas de ferro através do método de coprecipitação**

Para a síntese da nanopartícula de magnetita, misturou-se  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0,5 mol/L) em 4 mL de HCl (1 mol/L) e  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (1 mol/L) em 1 mL do mesmo ácido, como descrito na literatura (Molina et. al., 2013). Sob agitação magnética constante, adicionou-se vagarosamente à mistura, 50 mL de  $\text{NH}_4\text{OH}$  (0,7 mol/L), observando a mudança de coloração da solução de laranja, devido a mistura entre os sais de Fe, para marrom escuro, devido a formação lenta das NPs. Após completa adição da base, agitou-se a mistura por mais 30 min e obteve-se um sólido preto. Este sólido foi decantado magneticamente e lavado cerca de 3 vezes com etanol P.A. e mantido em dessecador para a secagem.

##### **3.1.2. Recobrimento da superfície das nanopartículas com os ligantes hidrofóbicos ácido oleico (AO)/ácido palmítico (AP)**

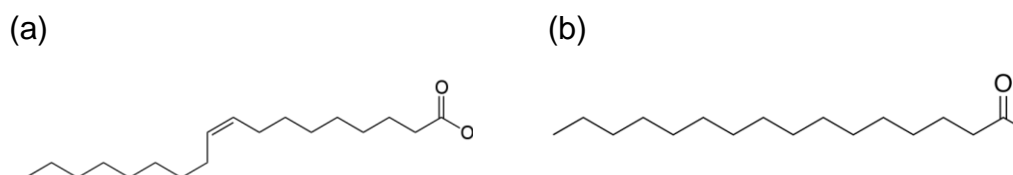
Para a síntese das nanopartículas recobertas com os ligantes hidrofóbicos ácido oleico (AO), após a obtenção das nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , foram adicionados 6 mL de AO, deixando esta mistura em agitação por 1h e 30min. Após este tempo, decantou-se magneticamente o sólido resultante, o qual foi lavado cerca de 8 vezes com etanol P.A., seco e mantido em dessecador.

O mesmo procedimento foi utilizado para o recobrimento das NPs com o ácido palmítico (AP). A Figura 5 ilustra o método de obtenção das NPs e recobrimento das superfícies com os ligantes hidrofóbicos.



**Figura 5.** Ilustração do método de obtenção das NPs magnéticas denominadas SPIONS), recobertas com ácido oleico (AO) ou ácido palmítico (AP). Figura feita pela autora.

Na figura 6 é apresentada as estruturas dos ligantes hidrofóbicos, ácido oleico e ácido palmítico, respectivamente.



**Figura 6.** Estruturas: (a) ácido oleico (AO); (b) ácido palmítico (AP).

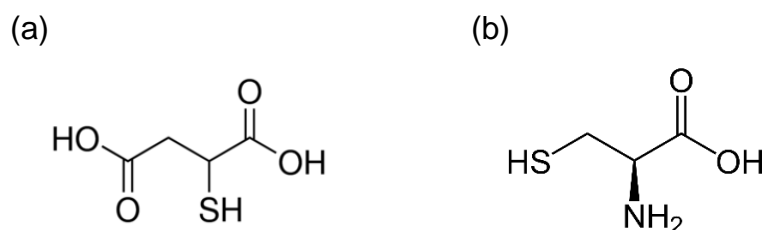
### 3.1.3. Troca parcial dos ligantes hidrofóbicos pelos ligantes hidrofílicos

Os ligantes ácido oleico (AO) e ácido palmítico (AP) na superfície das nanopartículas do tipo NPAO e NPAP obtidas por coprecipitação (seção 3.1.1.) foram substituídos parcialmente pelos ligantes hidrofílicos ácido mercaptossuccínico (MSA) e cisteína (Cys) nas proporções em massa (NPAO:MSA/ NPAP:MSA): 1:2, 1:3 e 1:4, e seguindo as mesmas proporções para os compostos NPAO:Cys/ NPAP:Cys.

Foram dispersos 150 mg de NPs em 5 mL de tolueno e a massa referente à proporção escolhida de MSA (300, 450 e 600 mg, respectivamente) em 5 mL de dimetilsulfóxido (DMSO). Agitou-se esta mistura por 10 h à temperatura ambiente. O mesmo procedimento foi realizado para as trocas parciais com Cys, substituindo apenas o

DMSO por água deionizada como solvente. Realizou-se a decantação magnética do sólido resultante, o qual foi lavado cerca de 8 vezes com etanol P.A., seco e mantido em dessecador.

As estruturas dos ligantes hidrofílicos estão representadas na Figura 7.



**Figura 7.** Estruturas: (a) ácido mercaptosuccínico (MSA); (b) cisteína (Cys)

### 3.2. Caracterizações

#### 3.2.1. Difratometria de raios X (DRX)

Em 1895, o cientista Roetgen descobriu os raios X através dos seus experimentos com tubos de raios catódicos. Essa descoberta foi fundamental para entender posteriormente a difração de raios X que consiste em um espalhamento da resultante de interação entre os raios-x e os elétrons dos átomos do material atingido. Com isso pode-se afirmar que a técnica de difratometria de raios X se baseia na medida de fótons obtidos após radiação incidir sobre o material a ser analisado, tornando possível com isso detectar materiais de estrutura cristalina e posteriormente, o tamanho do mesmo (Callister, 2007).

A Difração de Raios X (DRX) (do inglês, XRD - *X-Ray Diffraction*) desempenha um papel importante dentre as técnicas de determinação das propriedades estruturais de muitos materiais orgânicos e inorgânicos. Os difratogramas obtidos permitem a identificação de compostos cristalinos, bem como a determinação dos parâmetros de rede, tamanho de grãos, orientação preferencial e grau de cristalinidade dos materiais. O fenômeno da difração ocorre quando uma onda em movimento encontra um conjunto de objetos espalhadores regularmente espaçados e quando o comprimento de onda é da mesma ordem de magnitude das distâncias repetidas entre os centros espalhadores (Cullity, 1967), ou seja, da ordem de Angstrom para átomos e raios X. As primeiras considerações sobre o fenômeno de difração de raios X em cristais foram feitas pelo

físico alemão Max von Laue, em 1912. Em um cristal, os centros espalhadores são formados por átomos contidos nos planos virtuais, os quais são denominados planos cristalográficos e indexados através dos índices de Miller,  $(hkl)$ , separados por uma distância  $d(hkl)$  (Klug et Al., 1974). Por meio de relações geométricas entre o feixe incidente e o feixe difratado pelos planos, W.L. Bragg formulou uma equação através da qual é possível obter o espaçamento entre os planos sabendo-se o ângulo de incidência e o comprimento de onda do feixe incidente. A lei de Bragg (Dockney et al, 1996) é representada na equação 2:

$$n\lambda = 2d_{(hkl)} \sin \theta_{(hkl)} \quad (1)$$

sendo  $n$  a ordem da difração (normalmente, considera-se  $n = 1$ ),  $\lambda$  o comprimento de onda da radiação incidente,  $d_{(hkl)}$  a distância interplanar e  $\theta_{(hkl)}$  o semi-ângulo de difração medido em relação aos raios X incidentes. A partir da análise do feixe difratado é possível obter informação sobre o arranjo atômico do cristal, ou seja, simetria e distâncias interatômicas que determinam a chamada, cela unitária (Fantini, 1998).

Os parâmetros de rede  $a$ ,  $b$  e  $c$  e os ângulos entre as direções dos três eixos da cela unitária  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  para os diversos tipos de estrutura cristalina são obtidos a partir do conhecimento das distâncias  $d_{(hkl)}$  entre os planos. A equação 3 mostra a expressão que permite calcular a distância interatômica para a estrutura cristalina de interesse:

$$d_{(hkl)} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (2)$$

sendo:  $a = b = c$ ;  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

Os valores de  $d(hkl)$  para compostos padrão estão tabelados no sistema, The International Centre for Diffraction Data (ICDD) Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) da International Union of Crystallography. O tamanho de cristalito,  $D(hkl)$ , pode ser obtido através da fórmula de Scherer (Klug, 1974.), dada por:

$$D_{(hkl)} = \frac{0,89\lambda}{\beta_{(hkl)} \cos \theta_{(hkl)}} \quad (3)$$



Os dados referentes à difratometria de raios X por policristais das amostras foram coletados em um difratômetro de raios X por policristais STADI-P, da marca Stoe®, localizado no Laboratório de Cristalografia e Caracterização Estrutural de Materiais (LCCEM), do Centro de Ciências Naturais e Humanas (CCNH) da Universidade Federal do ABC (UFABC), sob coordenação do Prof. Dr. Fabio Furlan Ferreira, utilizando radiação de MoK  $\alpha_1$  ( $\lambda = 0,7093 \text{ \AA}$ ), tensão de 40 kV e corrente de 40 mA, com monocromador de feixe primário (cristal curvo de Ge(111)). Um detector unidimensional “siliconstrip” modelo Mythen 1K, da marca Dectris®, foi utilizado na coleta dos dados. A varredura foi feita no intervalo de 12 a 100° (2 $\theta$ ), com um passo de 0,015° (2 $\theta$ ) e tempo de integração de 120 s (a cada 3,15°).

### **3.2.2. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)**

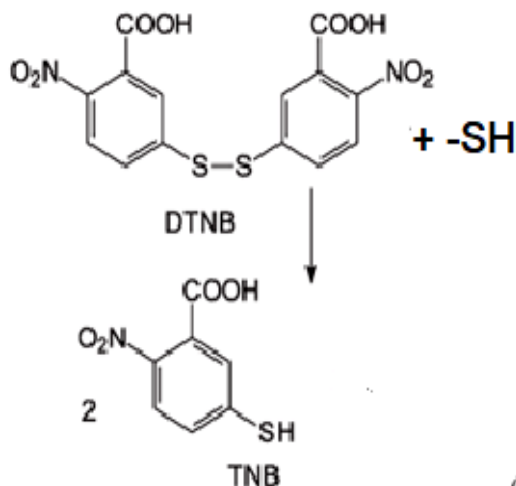
A região correspondente ao infravermelho é referente a radiações com comprimentos de ondas entre 12800 cm<sup>-1</sup> a 10 cm<sup>-1</sup>. Essa variação do comprimento de onda da radiação divide em três regiões o espectro: infravermelho próximo, infravermelho médio e infravermelho distante. Permitindo caracterizar pela técnica vibrações referentes a ligações químicas. No infravermelho médio, nos últimos anos é utilizado equipamentos com transformada de Fourier, que possibilita diminuir ruídos, melhorando os resultados obtidos (Holler, 2009).

Foram realizadas análises em espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) na Central Analítica da UNIFESP – Diadema, utilizando de um espectrômetro Shimadzu Prestige-21 (Shimadzu Corporation, Kyoto, Japan) com uma resolução de 2 cm<sup>-1</sup>, realizadas em pastilhas de KBr (espectroscópico, de alta pureza) que apresenta transparência ao infravermelho na região de 400 – 4000 cm<sup>-1</sup>.

### **3.2.3. Quantificação dos grupamentos –SH livres na superfície das nanopartículas por titulação com DTNB**

Os grupos tióis livres na superfície das NPs recobertas com MSA/Cys (NPAOMSA, NPAOCys, NPAPMSA e NPAOCys) nas diferentes proporções em massa de NPAO/NPAP:MSA/Cys (1:2, 1:3 e 1:4) reagem com o 5,5'-ditiobis- (2-ácido

nitrobenzóico) (DTNB,  $C_{14}H_8N_2O_8S_2$ , MM: 396,3 g/mol), formando o ácido 5-mercapto- 2-nitrobenzóico ( $TNB^{2-}$ ), de coloração amarelada e que possui uma banda de absorção característica em 412 nm ( $\epsilon = 15.7 \text{ L mmol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) podendo, portanto, ser quantificado por espectrofotometria UV-Vis como mostrado na Figura 8.



**Figura 8.** Reação do composto DTNB com o grupamento tiól (-SH) resultando no composto TNB.

Fonte: Seabra, 2010.

Utilizando a equação de Lambert- Beer, é possível quantificar os grupamentos tios livres.

$$A = \epsilon . c . l \quad (4)$$

onde:

A é absorbância

$\epsilon$  é o coeficiente molar de absorbância

C é a concentração da amostra (M)

l é o comprimento da cubeta utilizada (cm).

Primeiramente, 1,0 mg de do material escolhido (sendo realizado para cada material sintetizado, separadamente) foram solubilizados, com auxílio de um ultrassom, em 500 $\mu$ L de tampão TBE (pH=8) com ácido etilenodiamino (EDTA) 2mM em sua composição. Então, a esta solução, adicionou-se 200  $\mu$ L de uma solução de DTNB (5mM) e tampão TBE e, ainda, 1000  $\mu$ L de tampão puro. A solução final foi transportada para uma cubeta de acrílico com 1 cm de comprimento e incubada na ausência de luz por 5 min e posteriormente mediu-se a absorbância em 412 nm desta com auxílio de um espectrofotômetro Agilent 8453.

### **3.2.4. Microscopia Eletrônica de Transmitância (TEM)**

As imagens de TEM foram obtidas no LNNANO, Campinas, em um equipamento JEOL JEM-2100 TEM, com resolução 0.25 nm, spot size de 20 a 200 nm, e voltagem 200 kV. As especificações da câmera são TV (Gatan ES500W); CCD (TVips– 16MP).

### **3.2.5. Medidas Magnéticas**

A caracterização das propriedades magnéticas das amostras foi realizada utilizando um dispositivo supercondutor de interferência quântica (SQUID) magnetômetro, modelo MPMS XL7, do projeto Quantum, à temperatura constante de 300 K, no Centro Experimental Multiusuário (CEM) da UFABC. Todas as medições foram feitas em pó seco, ligeiramente pressionado e acondicionado em suportes cilíndricos de Lucita.

## **3.3. Metodologia de aplicações**

### **3.3.1. Materiais utilizados na remoção de óleo superficial e em emulsão**

Foram empregados os nanomateriais sintetizados apresentados no primeiro capítulo dessa dissertação, utilizando de forma efetiva os materiais NPAO e NPAP.

O óleo utilizado para os estudos de remoção foi o de API 45,4, sendo de baixa densidade, obtido por fracionamento do petróleo através da Petrobras. Foram utilizados balança analítica e liofilizador para ou estudos gravimétricos.

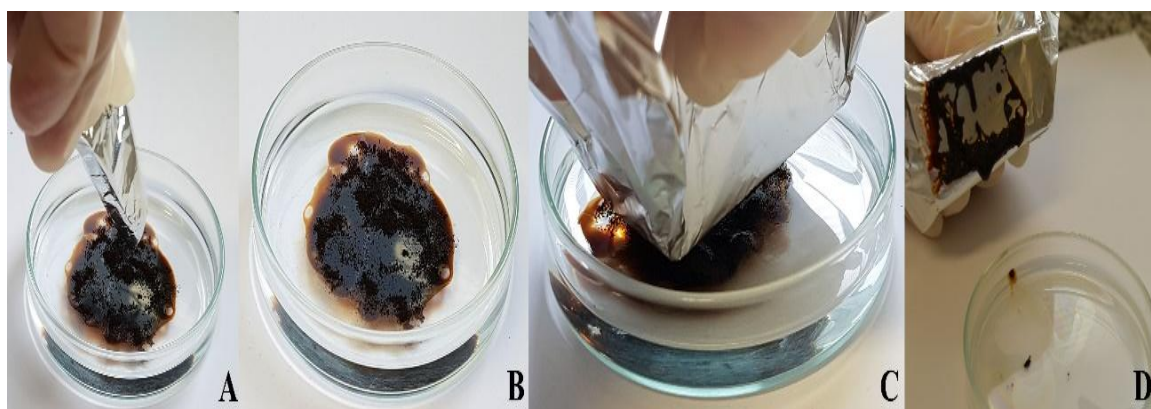
As análises de variações de concentrações para o estudo das emulsões foram obtidas por espectrometria UV-Vis e análise de turbidez por um turbidímetro.

### **3.3.2. Metodologia utilizada para a remoção superficial de óleo API 45,4 de água**

Os materiais sintetizados utilizados para a remoção superficial do óleo foram o NPAO e o NPAP. Tais amostras foram escolhidas em função de terem toda superfície hidrofóbica, possibilitando maior interação com o óleo devido as forças intermoleculares inerentes à natureza química do petróleo.

O procedimento consistiu em adicionar água em uma placa de Petri seguida pela adição de massas conhecidas de cerca de 0,3 g de petróleo API-45,4, de forma a simular um derrame superficial de óleo. Em seguida, massas conhecidas de cerca de 20 mg de NPAO ou NPAP foram espargidas sobre mancha de óleo, permanecendo em contato por 2 min. Após este período, os materiais magnéticos envolvidos com o óleo foram retirados da água empregando-se um ímã de neodímio (7000 Gauss) recoberto com papel alumínio previamente pesado.

Os conjuntos contendo material magnético, óleo removido pelo mesmo e papel alumínio previamente pesado foram congelados em gelo seco e liofilizado durante 10 h a fim de remover quaisquer vestígios de água arrastada juntamente com o óleo e os materiais magnéticos. A quantidade de óleo removida foi determinada por gravimetria pela pesagem do conjunto e desconto das massas de material magnético adicionado e papel alumínio empregado na proteção do ímã na remoção do óleo.



**Figura 9.** Etapas da metodologia de remoção do óleo em duas camadas.

### **3.3.3. Metodologia utilizada para os testes de remoção de óleo 45,4 API emulsionado em água deionizada.**

Inicialmente buscou-se na literatura trabalhos utilizando emulsões de óleo e água no intuito de estabelecer uma concentração inicial para o desenvolvimento dos trabalhos experimentais. Contudo, não foi possível identificar nos trabalhos consultados, as concentrações das emulsões empregadas nos estudos (Nassar et al, 2015; Nassar, 2010; Franco et al, 2014; Nassar et al, 2014; Chang et al, 2016; Wang et al, 2013; Barroso et al, 2016 e Fard et al, 2016). Desta forma, houve a necessidade de realizar um estudo para reconhecimento da estabilidade da emulsão de óleo com diferentes concentrações,

de forma a identificar as concentrações possíveis para produção de emulsão de óleo em água que possibilitasse tempo hábil para os estudos de remoção do mesmo. Dentre os trabalhos verificados, os de Franco et al, 2015, Reddy et al, 2016, Nassar et al, 2010, Wang et al, 2013, Franco et al, 2014, Solares et al, 2016 e Fard et al, 2016 foram fundamentais para a construção da metodologia, cujos principais parâmetros observados estão na Tabela 6.

**Tabela 6.** Principais parâmetros dos trabalhos analisados para introduzir a metodologia do presente trabalho.

Artigos	Massa do material (g)	Massa de óleo/ volume de água	Materiais utilizados	Tempo	Tipos de óleos	Estabilizante
<b>Franco et al, 2015</b>	100mg		NPs de Al com resíduos de vácuo de petróleo	2h	asfaltenos	Tolueno:n-heptano (0,40%:0,20% v/v) (72h)
<b>Nassar et al, 2010</b>	Proporção 1:10 (L/g) volume de emulsão pra massa de nanopartículas	1:4 (g /mL)	NPs de Al com resíduos de vácuo de petróleo	5min	asfaltenos	n-Heptano
<b>Franco et al, 2014</b>	25mg para 10 mL de emulsão	500mg/L	NPs de Al	20 min	Óleo cru Colombiano	HNO <sub>3</sub> e NaOH (36h)
<b>Readdy et al, 2016</b>	1g	10mg óleo para 1 mg de material	Nanoesferas Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> com polímero grafitado	2h	Óleo vegetal	PAA <sub>20</sub> - b-PS <sub>280</sub>
<b>Wang et al, 2013</b>	Cerca de 60 mg para 30ml de emulsão		Nanotubos magnéticos de carbono	1h 30min	Diesel	
<b>Solares et al, 2016</b>	1g para cada 20 g de óleo	2mL (5- 10- 15 e 20 v%) (0,084- 0,168- 0,336- 0,504 g)	Nanocompósitos de poli(metilmetacloroeto) com ferro incorporado	10 min	Diesel	Span 80 (0,5v%)
<b>Fard et al, 2016</b>	20mg para 20mL de emulsão		Nanotubos de carbono com óxido de ferro	2h	Diesel, querosene, óleo de compressor e gasolina	

Para tanto, foram preparadas emulsões de concentrações (0,1; 0,5; 1; 5 e 10 g/L) partindo de massas conhecidas de óleo API-45,5 e volumes de água conhecidos através da agitação da suspensão de óleo a 16.000 rpm por 5 min ininterruptos.

Para verificar o tempo de estabilidade da emulsão, os trabalhos consultados na literatura sugeriram espectroscopia UV-Vis. Entretanto, verificou-se dificuldade na utilização desta técnica porque mesmo em concentrações baixas de óleo em emulsão, o equipamento ultrapassava a leitura máxima de absorbância, impossibilitando a confiabilidade dos resultados obtidos. Como alternativa, buscou-se utilizar a medida da variação de turbidez, empregando-se um turbidímetro. Por essa técnica, foi analisada a variação de turbidez de cada concentração de emulsão obtida por períodos de até 6 horas afim de identificar o tempo mínimo para rompimento natural da emulsão.

Nos estudos de remoção de óleo emulsionado, foram utilizadas massas equivalentes às empregadas nos estudos de retirada superficial (cerca de 20 mg), as quais foram dispersos superficialmente na emulsão (5 g/L de óleo), e direcionado ao fundo do béquer com auxílio do ímã de neodímio. A turbidez da solução foi analisada antes e após a retirada do material magnético, deixando o material em contato com a emulsão por 5 minutos, com a finalidade de determinar se houve redução da mesma pela possível adsorção do óleo pelos nanomateriais magnéticos utilizados. Todos os materiais sintetizados foram testados, mas apenas os materiais hidrofóbicos (NPAO e NPAP) apresentaram aplicabilidade.

#### **3.3.4. Metodologia de retirada de óleo de motor e óleo de soja em flutuação em água deionizada com os nanomateriais NPAO e NPAP.**

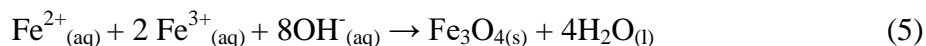
Analisando o caráter hidrofóbico das nanopartículas ao serem funcionalizadas com ligantes hidrofóbicos (ácido oleico e ácido palmítico), outros óleos comumente utilizados foram testados para a retirada superficial com os nanomateriais NPAO e NPAP.

Seguindo as metodologias anteriores, foram utilizados cerca de 0,3 g de cada óleo (motor e soja), dispersos com água deionizada, seguido de dispersão do material (NPAO ou NPAP). Estes materiais foram recolhidos após 5 minutos em contato por um ímã de neodímio.

O material recolhido foi devidamente liofilizado e, em seguida, foram realizadas medidas gravimétricas para a quantificação de retirada de óleo.

#### 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Convencionalmente, magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) é preparada adicionando-se uma base (NaOH ou  $\text{NH}_4\text{OH}$ ) à uma mistura aquosa de cloretos de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  a uma razão molar de (1:2). A reação química é dada pela seguinte equação 1:



Nas sínteses por coprecipitação, a morfologia das partículas depende da natureza da base utilizada e da temperatura da reação, sendo que partículas maiores são obtidas a temperaturas mais altas (Liu et. al.; 2002). Esse método é simples, reprodutível, apropriado para produções em massa e possui a vantagem de, por ser realizado em solução aquosa. Porém, devido ao limite de temperatura na qual essa síntese pode ser realizada (máximo de  $100^\circ\text{C}$ , temperatura de ebulição da água), geralmente há pouco controle de tamanho, distribuição, forma e cristalinidade. O ácido oleico e o ácido palmítico foram utilizados como ligantes hidrofóbicos, devido à alta cadeia carbônica, o que ajuda na estabilidade coloidal em meio orgânico e no intuito de evitar que as NPs magnéticas se aglomerassem. Trabalhos na literatura (Santos et. al. 2016; Gonçalves et. al., 2017 e Haddad et. al., 2012) mostram que quando moléculas que contém grupos carboxílicos e tiois, como cisteína (Cys) e ácido mercaptosuccínico (MSA) estão presentes sobre a superfície das NPs de ferro, os grupos carboxílicos destas moléculas ligam-se à superfície da NP pelo processo de adsorção química, enquanto os grupos tiois laterais da molécula ficam livres e podem se coordenar a outras moléculas.

Neste trabalho foram escolhidas para a troca gradual de ligantes sobre a superfície das nanopartículas o aminoácido Cys e a molécula MSA (Figura 3), que possuem um grupamento tiol ( $-\text{SH}$ ), no intuito de conferir um caráter hidrofílico às NPs para a retirada de água em óleos.

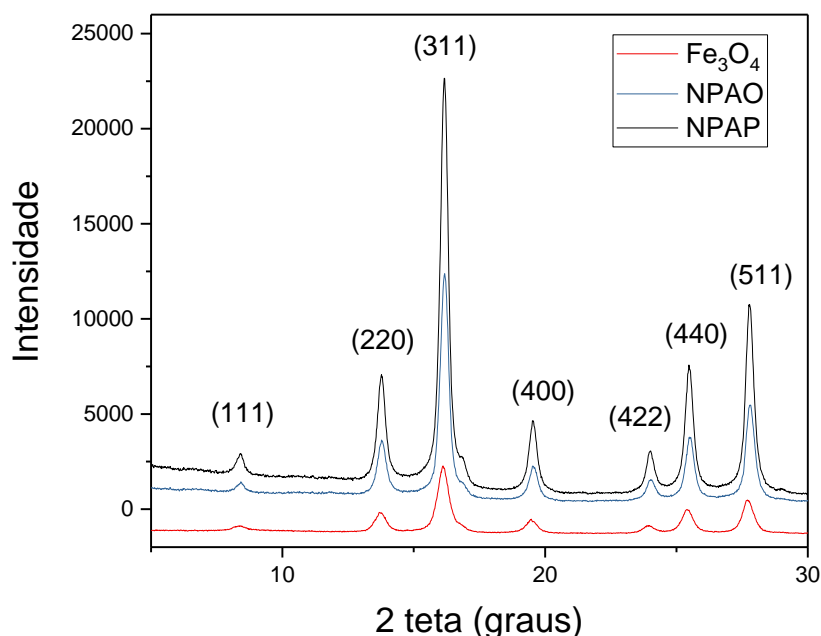
##### 4.1. Difractometria de raios X (DRX)

O diagrama de difração de um cristal, que compreende as posições e intensidades dos efeitos de difração, é uma característica fundamental da substância, servindo não



somente para identificá-la rapidamente, mas também para uma completa elucidação de sua estrutura.

Sendo assim, na Figura 10 é possível visualizar os difratogramas de magnetita (linha preta) e dos materiais sintetizados de magnetita com superfície hidrofóbica, NPAP (linha vermelha) e NPAO (linha azul).



**Figura 10.** Difratogramas de magnetita (linha vermelha), NPAP (linha preta) e NPAO (linha azul).

Pode-se observar pelos difratogramas das amostras NPAO e NPAP apresentados na figura 10 as principais reflexões equivalentes às de magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) (Klug and Alexander, 1974).

Observou-se, ainda, que a funcionalização na superfície das nanopartículas pela adsorção de ácido oleico e ácido palmítico não alterou a estrutura cúbica da magnetita. É importante ressaltar que os difratogramas foram obtidos na radiação de Mo, o que proporciona um deslocamento dos valores de 2θ quando comparamos à fonte usual de Cu. Esta fonte foi escolhida em função da fluorescência do Fe em relação ao Cu.

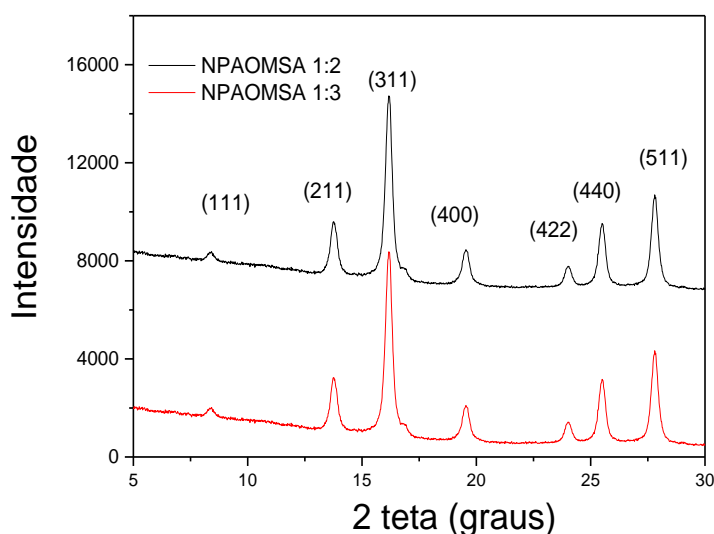
Supondo uma superposição de gaussianas, o tamanho médio do cristalito de cada NP pode ser estimado, através da reflexão mais intensa (311), pela fórmula de Scherer

(equação 4), onde  $\lambda$  corresponde ao comprimento de onda da radiação eletromagnética (no caso, 0,7093 Å para a fonte de molibdênio),  $\beta$  a largura à meia altura do pico de difração em radianos, e  $\theta$  o ângulo de Bragg do plano cristalino (hkl). Os valores resultantes estão apresentados na Tabela 4.

**Tabela 4.** Tamanho do cristalito dos materiais NPAO e NPAP.

Amostras por coprecipitação	$D_{hkl}$ (nm)
NPAO	11,3
NPAP	11,5

Os difratogramas apresentados nas Figuras 11 e 12 são referentes aos materiais contendo gradual substituição dos ligante hidrofílico, MSA e Cys, respectivamente, nas proporções em massa de NPAO: MSA: 1:2, 1:3 e NPAO:Cys: 1:2,1:3 e 1:4.

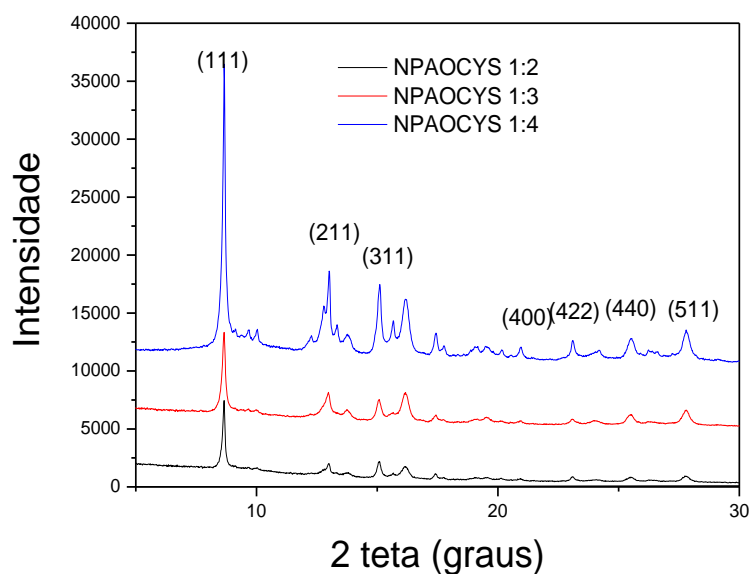


**Figura 11.** Difratogramas dos materiais NPAOMSA 1:2 (linha preta) e NPAOMSA 1:3 (linha vermelha). Os difratogramas estão deslocados para melhor visualização.

Observando-se a Figura 11, pode-se notar que, apesar da substituição gradual dos ligante hidrofílicos na superfície das nanopartículas, não houve mudanças estruturais do núcleo magnético da magnetita (Alexander e Klug, 1974). O tamanho médio de cristalito aumentou em alguns nanômetros, em relação ao material recoberto apenas com o ácido oleico, como é possível observar na Tabela 2. Além do ligante MSA,

investigou-se também o aminoácido L-cisteína que é um ácido aminado rico em enxofre e seus grupos SH conferem caráter hidrofílico à NP assim como o MSA. A cisteína é um aminoácido que possui estrutura cristalina, ela apresenta duas estruturas cristalinas principais: ortorrômbica e monoclinica, portanto dados de raios X são insuficientes para determinar a posição do hidrogênio do grupo tiol desta molécula.

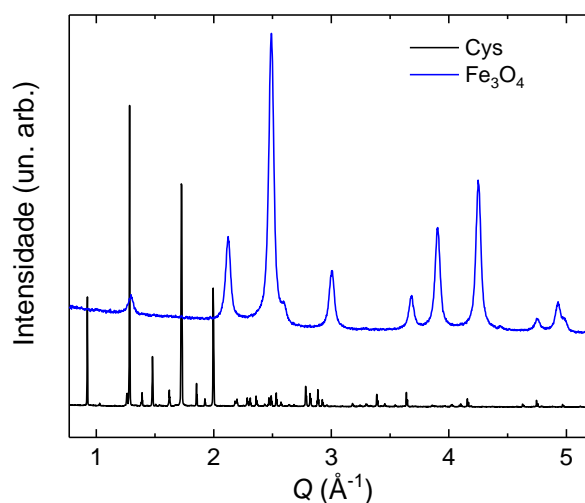
Os difratogramas mostrados na Figura 12 apresentaram reflexões referentes à estrutura cristalográfica da magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) e ao ligante cisteína. É interessante notar que não se observam alguns picos de reflexão da cisteína (Figura 13), corroborando a incorporação destas nas superfícies das NPs. Além disto, o tamanho do cristalito aumentou quando ambos os ligantes AO e Cys recobrem a superfície das NPs. Este fato indica que não houve influência estrutural, porém há um aumento do tamanho do cristal quando temos os ligantes AO e Cys. Os picos presentes da cisteína permite a hipótese de haver cisteína cristalizada na superfície da magnetita, não possibilitando afirmar que há uma interação.



**Figura 12.** Difratogramas das NPAOCys 1:2 (linha preta); NPAPCys 1:3 (linha vermelha) e NPAOCys 1:4 (linha azul). Os difratogramas estão deslocados para melhor visualização.

A Cys é uma molécula cristalina com várias reflexões. Como a medida de DRX foi realizada em fonte de Cu, uma vez que a fonte de Mo não é apropriada para este tipo de molécula devido ao seu baixo peso molecular, a Figura 13 representa os difratogramas de DRX da magnetita e da cisteína para fins de comparação. Vale

ressaltar que os difratogramas foram colocados em ângulos Q para que se fosse possível fazer a comparação dos difratogramas.

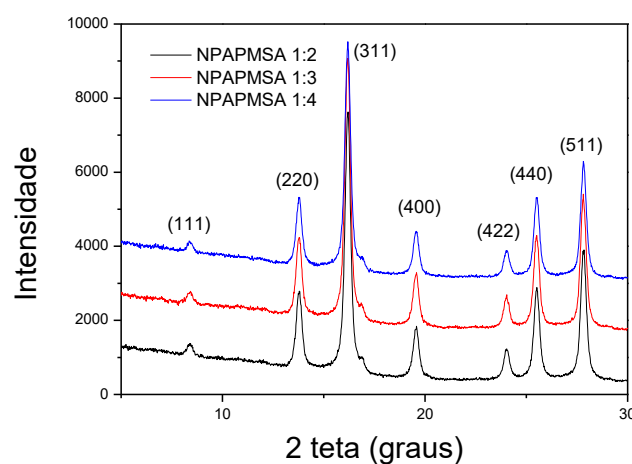


**Figura 13.** Difratogramas de raios X para amostra da magnetita (linha azul) e da cisteína (linha preta) em ângulo Q para nível de comparação.

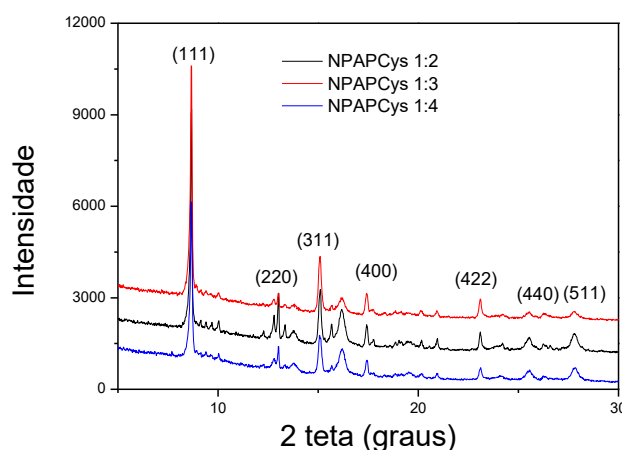
**Tabela 5.** Tamanho do cristalito de magnetita nas amostras NPAOMSA 1:2, 1:3, e NPAOCys 1:2, 1:3, 1:4.

Amostras	$D_{hkl}$ (nm)
<b>NPAOMSA 1:2</b>	14,6
<b>NPAOMSA 1:3</b>	13,0
<b>NPAOCys 1:2</b>	21,9
<b>NPAOCys 1:3</b>	22,5
<b>NPAOCys 1:4</b>	22,6

As Figuras 15 e 15 apresentam os difratogramas dos materiais sintetizados contendo o AP com a MSA e a Cys, respectivamente. As mesmas considerações são observadas para a série contendo o ácido palmítico.



**Figura 14.** Difratomogramas de NPAPMSA 1:2 (linha preta), NPAPMSA 1:3 (linha vermelha) e NPAPMSA 1:4 (linha azul). Os difratogramas foram deslocados para melhor visualização.



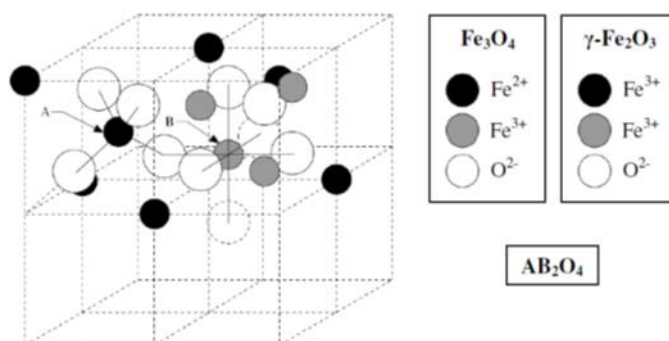
**Figura 15.** Difratomogramas de NPAPCys 1:2 (linha preta), NPAPCys 1:3 (linha vermelha) e NPAPCys 1:4 (linha azul). Os difratogramas foram deslocados para melhor visualização.

Os difratogramas apresentados nas Figuras 14 e 15 são referentes às amostras de NPs recobertas com o ligante hidrofóbico ácido palmítico (AP) contendo gradual substituição dos ligantes hidrofílicos MSA e Cys. Pode-se confirmar que não houve mudança estrutural do núcleo magnético de magnetita, assim como com as amostras da série contendo o AO em suas diferentes proporções. Ocorreu um maior tamanho médio de cristalito, provavelmente devido a possível cristalização da cisteína na superfície das NPs, como descrito na Tabela 6.

**Tabela 6.** Tamanho do cristalito de magnetita das amostras NPAPMSA 1:2, 1:3, 1:4 e NPAPCYS 1:2, 1:3, 1:4.

Amostras	$D_{hkl}$ (nm)
NPAPMSA 1:2	18,3
NPAPMSA 1:3	18,2
NPAPMSA 1:4	18,3
NPAPCys 1:2	22,5
NPAPCys 1:3	23,1
NPAPCys 1:4	22,5

A magnetita possui uma estrutura conhecida como espinélio invertido. Esta é caracterizada pelo empacotamento de íons de oxigênio em um arranjo cúbico de face centrada e os íons metálicos ocupando os dois tipos de sítios existentes entre os oxigênios. No sítio tetraédrico (ou sítio A), o íon metálico está localizado no centro de um tetraedro cujos vértices são preenchidos por íons de oxigênio. No segundo sítio, chamado de octaédrico (ou sítio B), os íons metálicos se localizam no centro de um octaedro cujos vértices são íons de oxigênio. A célula contém 8 (oito) íons metálicos de sítio A, 16 (dezesseis) de sítio B e 32 (trinta e dois) oxigênios, constituindo a estrutura ortorrômbica do composto (Haddad e Seabra, 2012), como pode ser visualizado na Figura 16.

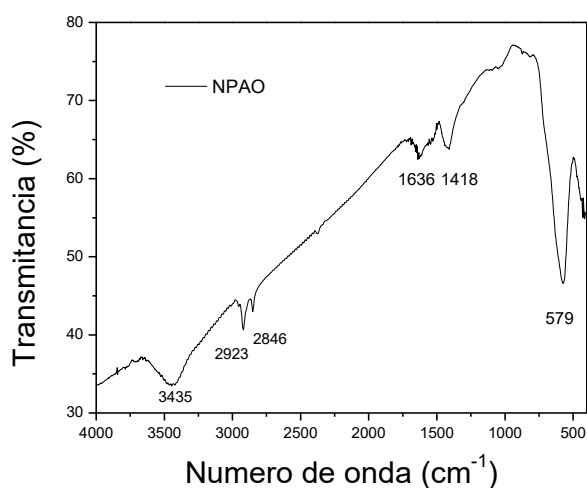


**Figura 16.** Estrutura ortorrômbica da magnetita (Haddad e Seabra, 2012).

Portanto, através das observações dos difratogramas de raios X das séries contendo ácido oleico e ácido palmítico pode-se notar que houve a preservação do núcleo magnético da magnetita e um pequeno aumento no tamanho médio do cristalito.

#### 4.2. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

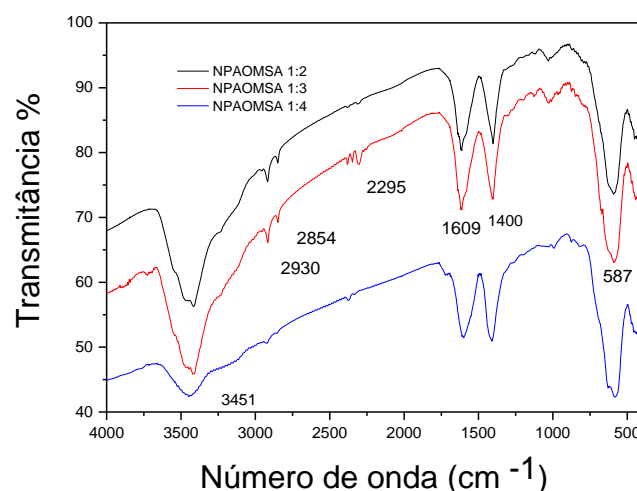
Os espectros de FTIR possibilitam corroborar os grupos funcionais presentes nas superfícies das nanopartículas. Através desta técnica pôde-se associar as bandas associadas às vibrações e deformações destes grupos e inferir o tipo de ligação química destas moléculas ligantes na superfície das NPs. A Figura 17 apresenta espectro de absorção na região do infravermelho para a amostra NPAO.



**Figura 17.** Espectro de FTIR da amostra NPAO.

A figura 17 apresenta as principais bandas, sendo que a banda observada na região de  $580\text{ cm}^{-1}$  foi atribuída à ligação Fe-O-Fe (Niquist e Kagel, 1971). Outras bandas importantes destacadas são as bandas em torno de  $3435\text{ cm}^{-1}$ ,  $1636\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{assim. COO}}$ ) e  $1418\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{sim. COO}}$ ) que podem ser atribuídas aos grupos carboxílicos presentes nos ligantes. Nota-se também bandas na região de  $2800$  e  $2900\text{ cm}^{-1}$  referentes a estiramentos de CH alifáticos do ácido oleico.

A Figura 18 refere-se aos espectros das amostras NPAO com MSA em suas diferentes proporções em massa, 1:2, 1:3 e 1:4.



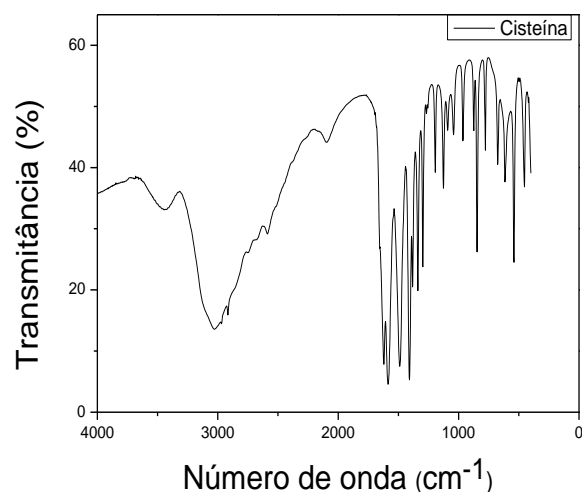
**Figura 18.** Espectros de FTIR dos materiais NPAOMSA 1:2 (linha preta), NPAOMSA1:3 (linha vermelha) e NPAOMSA 1:4 (linha azul). Os espectros estão deslocados para melhor visualização.

A Figura 18 mostra que, além das bandas referentes aos grupos funcionais do AO, pode-se notar bandas de baixas intensidades referentes aos estiramentos  $\nu$ SH dos grupos tióis da molécula de MSA em torno  $2300\text{ cm}^{-1}$ . Portanto, as bandas ao redor de  $2300\text{ cm}^{-1}$  são devido à presença de grupos tióis livres o que infere a troca de ligantes nas nanopartículas, o que é confirmado pelas medidas de quantificação com DTNB. Como os deslocamentos das bandas foram muito pequenos é corroborada a sugestão de que os ligantes estão nas superfícies das NPs pelo processo de adsorção química.

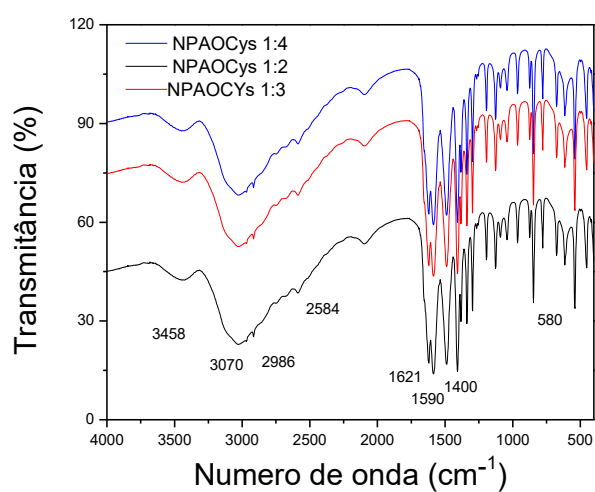
Para os espectros da Figura 19 são destacadas as principais bandas dos ligantes AO e Cys das nanopartículas recobertas para estes ligantes. Os picos atribuídos ao núcleo de óxido de ferro podem ser observados a  $3458\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu$ FeO-H) e  $580\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu$ Fe-O). A presença de cisteína na superfície das nanopartículas é confirmada pela banda de estiramento assimétrico ( $\nu_{\text{assim. COO}^-}$ ) a  $1621\text{ cm}^{-1}$  e de estiramento simétrico  $\text{COO}^-$  ( $\nu_{\text{sim. COO}^-}$ ) a  $1400\text{ cm}^{-1}$  associadas ao grupo carboxílico (Figura 3). Além disso, também pode ser observada banda em torno de  $1590\text{ cm}^{-1}$  a qual está associada à deformação N-H ( $\delta\text{NH}_2^-/\text{NH}_3^+$ ). A banda em  $3070\text{ cm}^{-1}$  está associada ao alongamento  $\text{NH}_2$ . Em relação à banda em  $2926\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{sim. C-H}}$ ) é referido alongamento da ligação  $\text{sp}^2$  do C da ligação C-H. Observa-se, ainda, uma banda de baixa intensidade deslocada em torno de  $2584\text{ cm}^{-1}$ , atribuída ao estiramento da ligação S-H ( $\nu$ SH) do grupo tiol livre na superfície das nanopartículas, como já discutido. Na Figura 19 é apresentado o espectro



de FTIR com as respectivas bandas da cisteína para comparativo com os espectros da Figura 20.

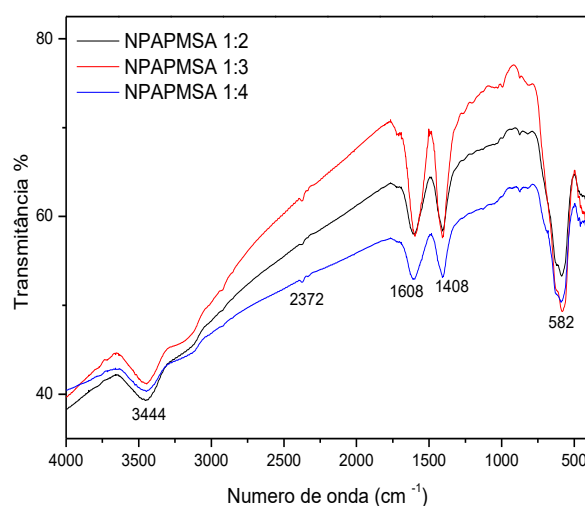


**Figura 19.** Espectro de FTIR de uma amostra de cisteína.

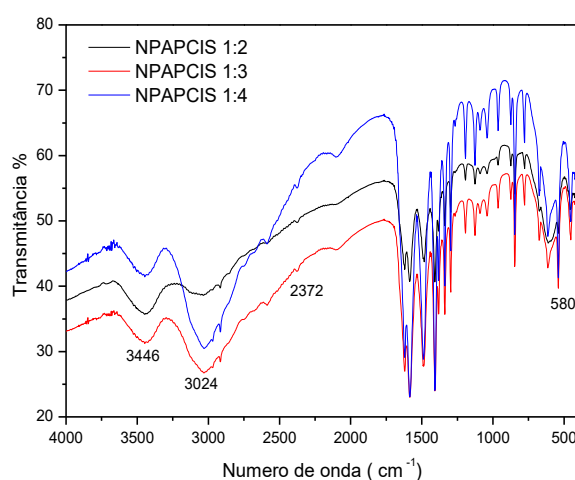


**Figura 20.** Espectros de FTIR para as amostras NPAOCys 1:2 (linha preta), NPAOCys1:3 (linha vermelha) e NPAOCys1:4 (linha azul). Os espectros estão deslocados para melhor visualização.

Para a série contendo o ácido palmítico são feitas as mesmas observações em relação as bandas presentes nos espectros contendo as mesmas proporções dos ligantes MSA e Cys. As Figuras 21 e 22 apresentam os espectros de NPs recobertas com ácido palmítico e MSA e NPs recobertas com ácido palmítico e Cys, respectivamente.



**Figura 21.** Espectros de FTIR para as amostras NPAPMSA 1:2 (linha preta), NPAOMSA 1:3 (linha vermelha) e NPAOMSA 1:4 (linha azul). Os espectros estão deslocados para melhor visualização.



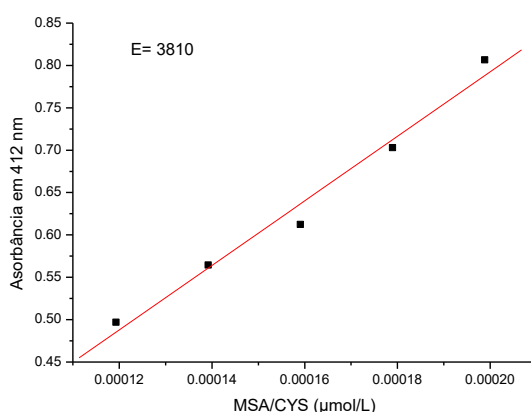
**Figura 22.** Espectros de FTIR para as amostras NPAPCys 1:2 (linha preta), NPAOCys1:3 (linha vermelha) e NPAOCys1:4 (linha azul). Os espectros estão deslocados para melhor visualização.

A técnica de FTIR apresentou grande utilidade para identificar as vibrações de estiramentos e deformações mais importantes das moléculas de cobertura adsorvidas nas superfícies das NPs, confirmando a presença do núcleo de óxido de ferro das nanopartículas e a presença de AO/AP e MSA/Cys como agentes de encapsulamento.

Em relação às bandas de SH livre, grupamento mais importante para dar o caráter hidrofílico nas NPs, nota-se pela espectroscopia vibracional que suas intensidades são muito baixas, portanto foi realizada a quantificação destes grupos SH nas superfícies das NPs utilizando a molécula de DTNB, como será apresentado.

#### 4.3. Quantificação dos grupamentos-SH livres na superfície das nanopartículas por titulação com DTNB

Esse método de titulação através da molécula ácido 5,5'-ditiobenzóico (DTNB) identifica e quantifica os grupamentos -SH livres nas superfícies das NPs, isto porque o DTNB reage apenas com esse grupamento, se transformando no ânion TNB<sup>-</sup>, que apresenta coloração amarela e banda em 412 nm em espectrofotometro de UV-Vis. Foi necessário realizar uma curva de calibração previamente com o material sem os ligantes hidrofóbicos. A Figura 23 mostra a curva de calibração empregada para a titulação com os ligantes tiolados com a molécula de DTNB.



**Figura 23.** Curva de analítica empregada para titulação com DTNB.

A curva analítica foi obtida com cinco diferentes concentrações de amostras contendo apenas NPs recobertas com ligantes hidrofílicos, possibilitando encontrar o valor do coeficiente molar de absorvância ( $\epsilon$ ) e assim utilizar a equação de Beer-Lambert para determinar a quantidade de grupos SH livres distribuídos superficialmente em relação à quantidade em massa de NPs. Com o espectro e equação de Beer-Lambert (Eq. 3), foi possível encontrar a quantidade de -SH em μmols por g de NPs, como demonstrado nas tabelas para todos os materiais recobertos com MSA e Cys.

Os materiais NPAOMSA (1:2, 1:3 e 1:4) possuem em média 0,0344  $\mu\text{mols}$  SH para cada grama de NPs, enquanto os materiais NPAOCys (1:2, 1:3 e 1:4) possuem 0,0330  $\mu\text{mols}$  de SH para cada grama de NPs, demonstrando similaridade nos valores médios obtidos para a quantidade de grupos SH livres superficialmente.

Os materiais NPAPMSA (1:2, 1:3 e 1:4) apresentaram 0,0324  $\mu\text{mols}$  de SH por grama de NPs, enquanto os materiais NPAPCys (1:2, 1:3 e 1:4) possuem em média 0,0649  $\mu\text{mols}$  de SH por grama de NPs. Sendo os materiais NPAPCys (1:2, 1:3 e 1:4) com maior quantidade de SH em superfície livre em comparação com os outros materiais com ligantes hidrofílicos, sintetizados no trabalho.

Através dos resultados obtidos, observa-se que os valores são variáveis, mostrando que a quantidade de SH livre na superfície das NPs independe das quantidades em excesso dos ligantes tiolados. Isto pode ser explicado pelo fato de que uma parte destes grupos dimeriza e outra pode se coordenar ao núcleo magnético (Haddad et. Al., 2012).

Estas quantificações são interessantes, uma vez que através dos SH superficiais que ocorre a interação do material com a água, permitindo que o mesmo apresente características hidrofílica e consiga, em interação com a água, retirar quantidades de óleo com maior profundidade.

A avaliação das caracterizações realizadas levaram a escolha dos materiais com proporções em massa de 1:3 (NPAOMSA, NPAOCys, NPAPMSA e NPAPCys) para as aplicações de retirada de óleo, isso porque apresentaram as funcionalizações esperadas e suficiente quantidade de  $-\text{SH}$  superficial, visando o interesse de que a interação com a água permita maior adesão do material em meio aquoso para a retirada do óleo.

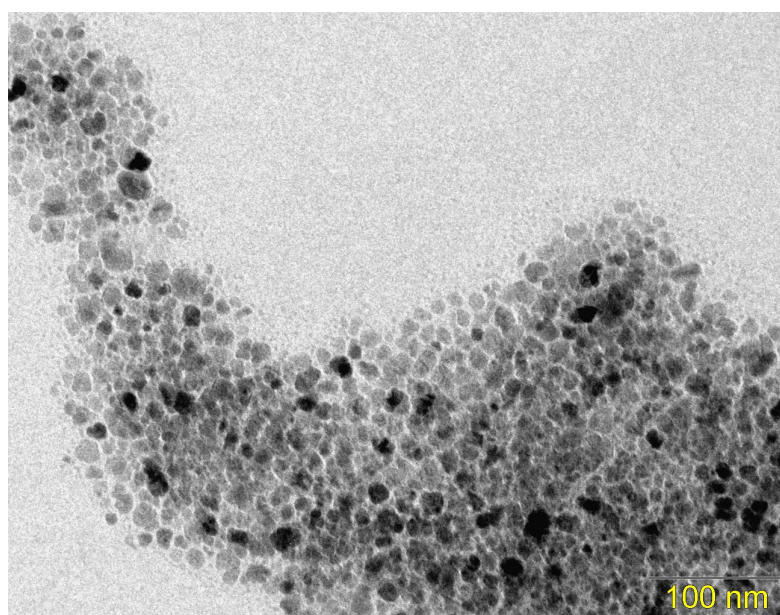
#### **4.4. Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)**

No estudo de sistemas nanoestruturados é necessário conhecer a morfologia e a distribuição de tamanhos das NPs. Para tal finalidade, no presente trabalho foi utilizada a técnica de Microscopia Eletrônica de Transmissão, (do inglês, TEM - *Transmission Electron Microscopy*) para, além de analisarmos a morfologia das NPs superparamagnéticas sintetizadas, poder também avaliar sua distribuição de tamanhos. O microscópio eletrônico tem dois modos de operação: campo claro e campo escuro. Destas duas modalidades, a primeira é a mais usada.

As lentes eletrônicas, assim como as lentes de vidro, apresentam defeitos. Esses defeitos interferem no poder de resolução do microscópio eletrônico. A solução adotada

para minimizar esse problema reside em se trabalhar apenas com a porção central da lente, e isso se consegue construindo nela uma abertura de pequeno diâmetro. Outro fator que impede que se atinja o poder resolvente teórico é a estabilidade mecânica do TEM. Devido ao fato de se atingir um poder resolvente na ordem de nanômetros, qualquer oscilação em escala semelhante irá interferir no resultado final. Portanto, o poder resolvente obtido na prática depende essencialmente da qualidade do projeto e construção do Microscópio Eletrônico, da natureza do espécimen, e ainda do cuidado e experiência do operador. Os melhores resultados obtidos para amostras biológicas situam-se na faixa de 1 nm. Comparando-se com o poder resolvente do microscópio de luz, temos uma melhoria de cerca de 200 vezes.

A Figura 24 ilustra uma imagem de TEM para a amostra recoberta com ácido oleico.

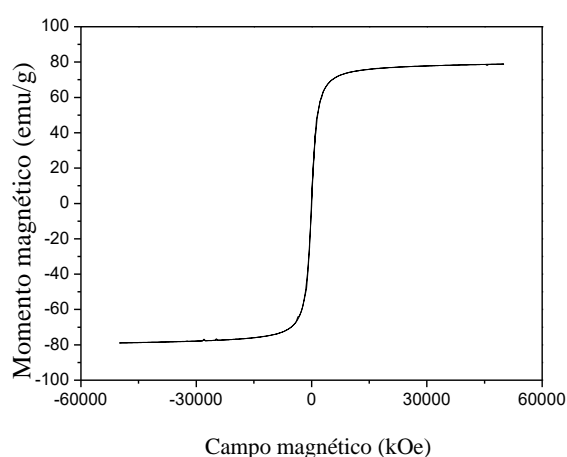


**Figura 24.** Imagem de TEM das nanopartículas recobertas com ácido oleico.

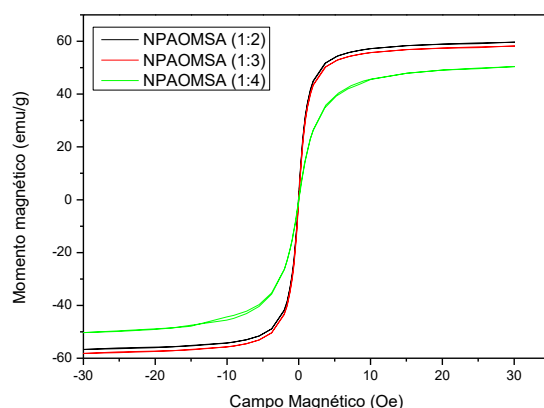
A imagem mostra a presença de aglomerados nas partículas. Também foi possível visualizar que as partículas possuem morfologia próxima a esférica. Vale ressaltar que as nanopartículas apresentam agregação, provavelmente devido ao uso do propanol para a realização das medidas.

#### **4.5. Medidas Magnéticas**

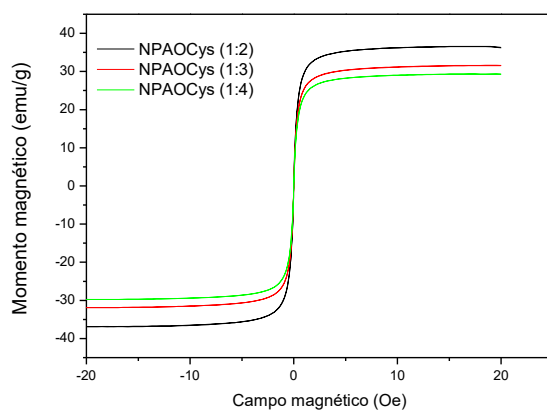
Um magnetômetro é constituído de forma simplificada de quatro partes básicas: uma fonte de corrente, um eletroímã, um sensor de campo magnético e um sistema de movimentação da amostra a ser analisada. A fonte fornece corrente elétrica ao eletroímã que por sua vez gera um campo eletromagnético com o movimento da amostra em meio ao eletroímã, o campo magnético gerado é transformado em sinal elétrico pelo sensor e conseqüentemente é observado o resultado de magnetização da amostra (PUC-Rio). Para a retirada eficaz dos materiais é preciso a presença de comportamento magnético. Para avaliar esta característica, as amostras foram submetidas a um magnetômetro, onde é medido o comportamento, antes, durante e após a adição de um campo magnético externo às amostras. As figuras 25, 26 e 27 referem-se as amostras de NPAO, NPAOMSA (1:2, 1:3 e 1:4) e NPAOCys (1:2, 1:3 e 1:4), respectivamente.



**Figura 25.** Curva magnética da amostra NPAO.



**Figura 26.** Curvas magnéticas das amostras NPAOMSA 1:2, NPAOMSA 1:3 e NPAOMSA 1:4.



**Figura 27.** Medidas magnéticas das amostras NPAOCys 1:2, NPAOCys 1:3 e NPAOCys 1:4.

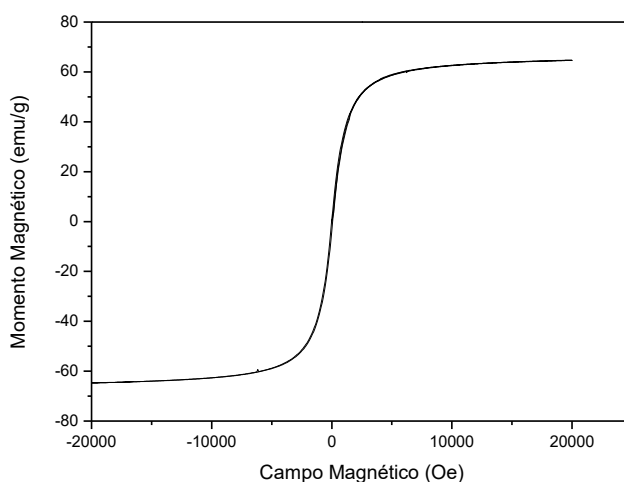
As curvas magnéticas representadas nas Figuras 25, 26 e 27 possibilitam constatar que as amostras contendo ligantes hidrofílicos, além dos hidrofóbicos apresentam menor momento magnético em relação a amostra recoberta apenas com o ligante hidrofóbico. Tal comportamento, era esperado já que quanto maior a interação com outros materiais não magnéticos em sua superfície, menor intensidade a resposta das NPs a um campo magnético externo.

Todos os materiais sintetizados apresentaram característica superparamagnética, diferindo apenas a intensidade do momento magnético. O material NPAO apresenta maior momento magnético (-80 a 80 emu/g), as amostras NPAOMSA 1:2 e NPAOMSA 1:3, apresentaram momentos magnéticos próximos (-58 a 60 emu/g), enquanto a

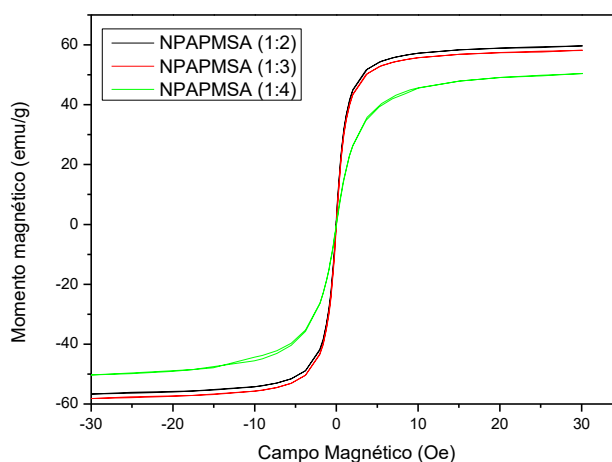
amostra NPAOMSA 1:4 foi a que apresentou menor momento magnético entre as três amostras com MSA (-50 a 48 meu/g), de acordo com o esperado por possuir a maior massa de MSA em síntese.

As amostras NPAOCYS 1:2, 1:3 e 1:4 apresentaram os menores momentos magnéticos entre todas as outras, com valores decrescentes em relação a massa de MSA em síntese, tendo-se respectivamente NPAOCYS 1:2 (-44 a 35 meu/g), NPAOCYS 1:3 (-38 a 30 emu/g) e NPAOCYS 1:4 (-30 a 35 emu/g).

Para os materiais NPAP com MSA e Cys, pode-se observar nas Figuras 28, 29 e 30 o mesmo que nas observações anteriores. Onde NPAP apresenta maior momento magnético devido menor interação superficial em comparação as amostras com MSA e Cys.

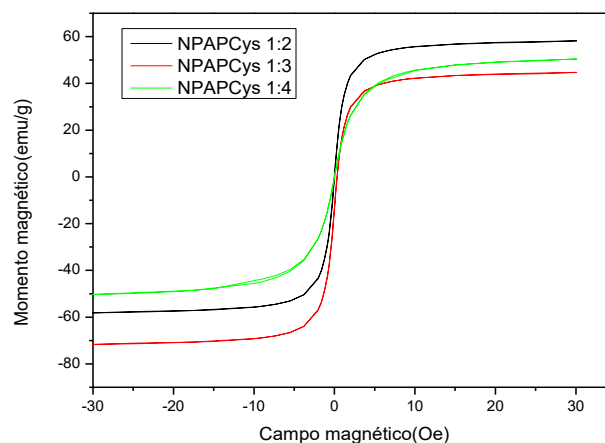


**Figura 28.** Curva magnética da amostra NPAP.





**Figura 29.** Curvas magnéticas das amostras NPAPMSA 1:2, NPAPMSA 1:3 e NPAPMSA 1:4.



**Figura 30.** Curvas magnéticas das amostras NPAPCys 1:2, NPAPCys 1:3 e NPAPCys 1:4.

O superparamagnetismo apresentado pelas amostras é de suma importância já que a remoção do conjunto (material e óleo) ocorre por ação de um campo magnético externo.

#### 4.6. Aplicações com óleos

Quando se discute casos de poluição ambiental gerada por contaminação com óleo proveniente do petróleo, sabe-se da dimensão da problemática devido aos diferentes compostos que formam o petróleo, sendo necessárias sugestões de descontaminação diversificadas.

Para classificar as fases do petróleo utilizam-se duas formas possíveis, a primeira é pela predominância da composição, sendo classificados em petróleo naftênico, petróleo aromático e petróleo parafínico. A segunda forma de classificação é por grau API, uma medida instituída pelo American Petroleum Institute (API), que relaciona a densidade, viscosidade e de acordo com a parcela já refinada, obtendo valores altos de grau API para óleos de menor densidade e valores baixos para óleo de maior densidade. Essa classificação contribui significativamente para o direcionamento do óleo refinado como matéria prima para atender a necessidade do mercado (ANP).

O refino do petróleo é o processo onde o óleo cru encontrado na natureza é transformado em diferentes produtos como a gasolina, a querosene, o diesel, entre outros, com o objetivo de atender o mercado e buscando a qualidade na separação desses diferentes compostos do óleo cru, com atenção para o bom rendimento para que não haja o desperdício do produto de tanto valor comercial.

O óleo de grau API 45,4 cedido pela Petrobras, proveniente do seu processo de refino, foi escolhido para o presente trabalho por possuir baixa densidade e com isso apresentar maior potencial de formação de emulsão em meio aquoso, o que dificultaria sua retirada da água.

#### **4.6.1. Remoção superficial do óleo API 45,4 utilizando NPAO e NPAP como removedores**

A remoção de óleo utilizando NPAO pelo método de flutuação em duas camadas (Debs, 2019) foi realizado em triplicata empregando-se água do mar e água Milli-Q.

Foram obtidos valores médios de remoção de óleo de  $32,3 \pm 0,1\%$  em água do mar (retirada em 2017, da praia de Gonzaga na cidade de Santos que foi filtrada utilizando filtro de 80g/m<sup>2</sup> com porosidade de 6.5  $\mu\text{m}$ ) e  $24,3 \pm 0,1\%$  em água destilada deionizada. Os resultados obtidos foram apresentados no 1º Pan American Congress of Nanotechnology Fundamentals and Applications to Shape the Future, onde foi obtido prêmio de 4º melhor trabalho apresentado em pôster. Isso porque o óleo de grau API 45,4 é de difícil retirada devido sua viscosidade e consequentemente, fácil espalhamento, sendo assim, apesar dos valores percentuais não serem elevados, os valores retirados em massa (0,09g para água do mar e 0,07g para água destilada deionizada) são extremamente significativos perante os estudos apresentados na literatura para retirada do mesmo óleo em água. Tal significância se amplia pelo fato de nenhum trabalho anteriormente publicado, e que emprega processos gravimétricos para mensuração da quantidade de óleo removida, não reportar uma etapa de secagem para remoção de água que pudesse ter sido arrastada juntamente com o óleo e material magnético, acarretando em erros de medida e levando a resultados supertimados de remoção de óleo.

Para o material NPAP o valor de retirada foi de  $30,2 \pm 0,2\%$  em água destilada deionizada, se aproximando muito dos valores obtidos para NPAO em água do mar. A diferença entre os tipos de água em que o óleo está inserido, não interfere na massa de

óleo removida (Cardona et al, 2019), sendo assim não foram conduzidos experimentos para a remoção de óleo de água do mar com o material NPAP.

Apesar do óleo apresentar maior dispersão em água destilada deionizada, gerando maior dificuldade em distribuir homogeneamente as NPs, não houve prejuízos na remoção de óleo sob esta condição.

## **5.2. Estudo de estabilidade da emulsão óleo/água e testes de retirada de óleo com NPAO e NPAP**

Nos testes de estabilidade de emulsões foram empregadas as concentrações de óleo API 45,4 de 0,1g/L, 0,5g/L, 1g/L, 5g/L, e 10g/L em água destilada deionizada, sendo que todas apresentaram valores de absorbância acima de 1, e irregularidade nos resultados esperados para a variação da emulsão. O objetivo de simular um estado de emulsão óleo/ água impossibilitou a inserção de um estabilizante na emulsão, sendo necessário trabalhar com a veloz instabilidade das diferentes concentrações, que causou um caminho óptico sem homogeneidade já que o óleo API 45,4 devido sua baixa densidade sobe até a superfície da água. Esse movimento do óleo na emulsão foi extremamente importante para a busca de outro método para analisar o sistema emulsionado.

As emulsões seriam a princípio preparadas apenas com agitação manual entre ambos, uma vez que em uma situação real seria mais similar a esta intensidade de contato, mas devido ao pouco tempo de estabilidade observado com esta forma de emulsão, a emulsão era imediatamente rompida gerando uma heterogeneidade no caminho óptico, tal opção foi descartada.

Apesar de muitos trabalhos relatados na literatura empregarem estabilizantes para sustentar a emulsão por um período maior (Nassar et al, 2015; Nassar, 2010; Franco et al, 2014; Nassar et al, 2014; Chang et al, 2016; Wang et al, 2013; Barroso et al, 2016 e Fard et al, 2016), esta não era uma opção adequada uma vez que não condiz com a realidade de uma situação de derrame ou de efluentes de água de dessalgação, já que não há presença de emulsificantes. É importante salientar que, apesar de empregarem estabilizantes, nenhum trabalho consultado reportou o tempo de estabilidade da emulsão. Adicionalmente, a maioria de tais trabalhos relatam o uso de UV-Vis para acompanhamento da estabilidade da emulsão e análise por microscópio petrográfico, o que se mostrou inaplicável para o presente trabalho uma vez que as absorbâncias das

emulsões superavam a faixa linear do equipamento disponível para medida. Desta forma, optou-se por em um turbidímetro para acompanhar a estabilidade das emulsões, seus tempos de rompimento e posteriormente, verificar se os materiais empregados retiravam o óleo em um sistema de emulsão.

**Tabela 7.** Valores de turbidez das emulsões de óleo API 45,4 preparadas em água destilada deionizada após diferentes tempos.

<b>TEMPO</b>	<b>Emulsão 0,5g/L</b>	<b>Emulsão 0,1g/L</b>	<b>Emulsão 1g/L</b>	<b>Emulsão 5g/L</b>	<b>Emulsão 10g/L</b>
<b>0</b>	687 NTU	87 NTU	967 NTU	968 NTU	604 NTU
<b>15 min</b>	613 NTU	80 NTU	966 NTU	967 NTU	852 NTU
<b>30 min</b>	571 NTU	80 NTU	964 NTU	967 NTU	400 NTU
<b>45 min</b>	545 NTU	80 NTU	935 NTU	967 NTU	520 NTU
<b>1h</b>	508 NTU	80 NTU	883 NTU	968 NTU	603 NTU
<b>2h</b>	440 NTU	76 NTU	796 NTU	968 NTU	441 NTU
<b>3h</b>	381 NTU	70 NTU	732 NTU	969 NTU	480 NTU
<b>4h</b>	331 NTU	68 NTU	625 NTU	965 NTU	515 NTU
<b>5h</b>	301 NTU	65 NTU	581 NTU	961 NTU	410 NTU
<b>6h</b>	265 NTU	64 NTU	490 NTU	952 NTU	622 NTU

Pode-se denotar que a emulsão 10 g/L apresentou irregularidade nos valores, provavelmente devido a alta concentração que gera uma emulsão instável, oscilando a turbidez irregularmente e rapidamente devido a movimentação do óleo em água no processo de separação das fases líquidas. Sendo assim essa concentração não foi utilizada para testes de retirada do óleo.

A emulsão 0,1 g/L foi a que manteve a menor variação de turbidez, demonstrando uma boa estabilidade do sistema, porém a baixa massa de óleo disponível para a retirada foi o motivo para que essa emulsão não fosse utilizada nos estudos de remoção de óleo.

Com isso as emulsões 5 g/L, 1 g/L e 0,5 g/L foram as de maior interesse por possuírem um tempo de estabilidade da emulsão de até 30 a 45 min, o que permitiria a tempo hábil para a adição de nanomaterial para que o mesmo realize o rompimento e consequentemente o acompanhamento da retirada do óleo. Como a emulsão preparada com concentração 5 g/L apresentou maior tempo de estabilidade e maior quantidade de óleo disponível, esta foi empregada para os testes de remoção de óleo com nanomateriais magnéticos. A Figura 31 abaixo se refere algumas das emulsões realizadas.



**Figura 31.** a) emulsões 0,5g/L e 5g/L, b) emulsão 5g/L em cubeta de vidro e c) emulsão 0,1g/L.

Para os testes de retirada usando a emulsão óleo/água em 5g/L a turbidez da emulsão foi analisada inicialmente, adicionados os diferentes nanomateriais, retirados por decantação magnética e posteriormente analisada a turbidez final. Os resultados são apresentados na Tabela 8.

**Tabela 8.** Resultados dos testes de retirada do óleo com os nanomateriais.

<b>Nanomaterial</b>	<b>Turbidez inicial</b>	<b>Turbidez após retirada do material</b>
<b>NPAO</b>	953 NTU	947 NTU
<b>NPAP</b>	953 NTU	951 NTU
<b>NP</b>	957 NTU	960 NTU

Testes com variação de tempo de contato utilizando o material NPAP (20 mg para cada variação de tempo) apenas, demonstrou que mesmo ao trabalhar apenas no tempo de estabilidade da emulsão, o material não apresentou potencial de retirada do óleo API 45,4 quando em emulsão. A tabela 9 representa o teste de variação do tempo de contato em uma emulsão 1 g/L.

**Tabela 9.** Variação de tempo de contato de NPAO em emulsão óleo/água 1 g/L.

<b>Tempo (min)</b>	<b>Emulsão 0,1 g/L</b>
Imediato	939 NTU
5	940 NTU
10	955 NTU
15	955 NTU
20	952 NTU
25	955 NTU

Devido isso é possível concluir que os materiais de superfície hidrofóbica não apresentaram potencial para a retirada do óleo API 45,4 em emulsão como apresentou na retirada do mesmo óleo em superfície de água. Tal situação pode ser explicada pelo fato de ter demonstrado nos resultados de FTIR que permite concluir que os ligantes superficiais da magnetita estão interagindo com a mesma por forças fracas intermoleculares, assim como sugere a interação da superfície hidrofóbica (ácido oleico/ácido palmítico) com o óleo também sendo do mesmo tipo.

Para romper a emulsão seria necessária uma força de interação maior já que as moléculas de água interagem entre si por ligações de hidrogênio, que são interações mais fortes. Seria necessário que o nanomaterial interagindo com o óleo, rompesse o

estado de emulsão em água e posteriormente se mantivesse em interação para que a retirada magnética do conjunto fosse realizada.

Utilizando os mesmos materiais da retirada do mesmo óleo em superfície, permite dizer que a interação entre os materiais NPAO e NPAP com o óleo ocorre, mas por ser uma interação fraca, o conjunto não consegue ser retirado do meio aquoso, havendo desprendimento do óleo, retirando por decantação magnética apenas os nanomateriais.

### **5.3. Retiradas superficiais de óleos de soja e motor utilizando os nanomateriais NPAO e NPAP**

Analizando o potencial de retirada do óleo API 45,4 superficialmente com os nanomateriais (NPAO e NPAP), óleos de intenso uso e descarte como os óleos de soja e de motor foram testados buscando ampliar as aplicações para os materiais sintetizados.

Os testes apresentaram valores próximos aos testes de retiradas superficiais do óleo API 45,4, como apresentado na Tabela 10.

**Tabela 10. Resultados das retiradas superficiais de óleo de soja e de motor usando nanomateriais hidrofóbicos.**

<b>Óleo</b>	<b>Nanomaterial</b>	<b>Percentual de retirada</b>
Soja	NPAO	23,7± 0,2%
Soja	NPAP	39,4± 0,2%
Motor	NPAO	34,7± 0,1%
Motor	NPAP	38,4± 0,2%

Devido as viscosidades semelhantes, os percentuais de retirada dos óleos com os nanomateriais NPAO e NPAP assemelham aos valores de retiradas do óleo API 45,4. Sendo assim é possível admitir que tais materiais possuem capacidade de interagir com cadeias hidrofóbicas com interações fracas (como descrito no capítulo anterior) e quando em contato direto, torna-se possível a retirada de tais óleos com a inserção de um campo magnético externo.



## 5. CONCLUSÃO

Este trabalho permitiu concluir que os nanomateriais foram sintetizados com sucesso, assim como o balanceamento de moléculas hidrofílicas e hidrofóbicas funcionalizadas na superfície. As técnicas físico-químicas permitiram verificar que o núcleo magnético se trata da magnetita e que há características superparamagnéticas e tamanhos nanométricos.

Conclui-se, ainda, que os nanomateriais NPAO e NPAP apresentam potencial de interação com o óleo de grau API 45,4 e possibilidade de retirada magnética do mesmo quando está inserido em ambiente aquoso superficialmente.

Os nanomateriais hidrofóbicos NPAO e NPAP também apresentaram condições de retirada de óleo de soja e óleo de motor em superfície de água deionizada em significativas quantidades ao comparar com a literatura.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Produção de petróleo no Brasil sobre 4,8% em dezembro. Disponível em 2019 < <http://www.anp.gov.br/noticias/anp-e-p/5028-producao-de-petroleo-no-brasil-sobe-4-8-em-dezembro>>**

ALVES, O. L. **Nanotecnologia, nanociência e nanomateriais: quando a distância entre presente e futuro não é apenas questão de tempo.** Parcerias Estratégicas. Brasília, n. 18, p. 23-40, 2004.

BARBOSA, V.. **Os 10 maiores acidentes petrolíferos da história.** Revista EXAME. 2010. Disponível em: < <https://exame.abril.com.br/mundo/10-maiores-acidentes-petroliferos-historia-556774/>>.

CALLISTER, W. D. **Materials Science and Engineering: An Introduction.** 7th ed. New York: John Wiley & Sons, 2009.

CARDONA, D. S.; DEBS, K. B., LEMOS, S. G.; VITALE, G.; NASSAR, N. N.; CARRILHO, E. N. A Comparison Study of Cleanup Techniques for Oil Spill Treatment Using Magnetic, D. Semensatto, G. Labuto.

CIÊNCIA HOJE, disponível em: <http://cienciahoje.org.br/artigo/nanotecnologia-uma-historia-um-pouco-diferente/>

CRUZ, M.; A.B. SEABRA ; PELEGRINO, M. T. ; HADDAD, P S.. **Synthesis, characterization and cytotoxicity of glutathione- and PEG-glutathione-superparamagnetic iron oxide nanoparticles for nitric oxide delivery.** Applied Surface Science, v. 357, p. 26-35, 2016.

CULLITY, B.D. **Elements of X-Ray Diffraction,** Addison-Wesley Publishing Company Inc., Reading, Massachusetts, 1967.

CUNHA, C. P.; LOBATO, N.; DIAS, S.. **Problemática dos tensoactivos na indústria de produção de detergentes em Portugal**. Instituto Superior da Universidade Técnica de Lisboa. Apostila. 2000.

DEBS, K. B. ; CARDONA, D. S. ; Silva, H.D.T ; Nassar N.N. ; CARRILHO, E. N. V. M. ; FERREIRA, P. S. H. ; **Labuto, Geórgia** . Oil spill cleanup employing magnetite nanoparticles and yeast-based magnetic bionanocomposite. JOURNAL OF ENVIRONMENTAL MANAGEMENT **JCR**, v. 230, p. 405-412, 2019.

DE LIMA, R.; PASQUOTO, T.; FERRARINI, A. C.; HADDAD, P.S.; SEABRA, A. B.. **Preparation, characterization, cytotoxicity and genotoxicity evaluations of thiolated-and S-nitrosated superparamagnetic iron oxide nanoparticles: Implications for cancer treatment** Submetido à Chemical Research in Toxicology, 2014.

DOCKNEY, M. L.; JAMES, J. W. et al., **Mesurements Science and Technology**, 7, 445, 1996.

ELIAS E; COSTA, R; MARQUES, F; OLIVEIRA, G; GUO, Q; THOMAS, S; SOUZA JR, FG.. Journal of Applied Polymer Science. (2015); 1-8.

FANTINI, M.C.A. **Análise Estrutural e Morfológica por Raios X**, I Escola Brasileira de Magnetismo, IFUSP, 1998.

FARD, A. K., RHADFI, T., MCKAY, G., ALMARRI, M., ABDALA, A., HILAL, N., HUSSIEN, M. A. **Enhancing oil removal from water using ferric oxide nanoparticles doped carbon nanotubes adsorbents**. Elsevier, v 293, p 90-101, 2016.

FARRIZO D J. G. **Magnetita Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Una estructura inorgánica con múltiples aplicaciones en catálisis heterogénea** *Rev. Colomb. Quim.* 2017D 46 VjID G7OJU.

FRANCO, C., A, NASSAR, N., N, MONTOYA T, et al. **Influence of asphaltene aggregation on the adsorption and catalytic behavior of nanoparticles**. Energy Fuels. 2015;29(3):1610–21.

FRANCO, C., A.; CORTÉS, F. B., NASSAR, N. N. **Adsorptive removal of oil spill from oil-in-fresh water emulsions by hydrophobic alumina nanoparticles functionalized with petroleum vacuum residue**. Elsevier, v 425, p 168- 77, 2014.

FRANCO, C. A., CORTÉS, F. B., NASSAR, N. N. **Removal of oil from oil-in-saltwater emulsions by adsorption onto nano-alumina functionalized with petroleum vacuum residue.** Elsevier, v 433, p 58-67, 2014.

FEYNMAN, R. **There's plenty of room at the bottom, 1959.** Disponível em: <<http://www.its.caltech.edu/~feynman/plenty.html>>. Acesso em: 20 nov. 2009.

FRANCO, C.A.; NASSAR, N.; CORTÉS, F.B.. Journal of Colloid and Interface Science. (2014); 433; 58–67.

FRANCO, C.A.; CORTÉS, F.B.; NASSAR, N.N. **Adsorptive removal of oil spill from oil-in-fresh water emulsions by hydrophobic alumina nanoparticles functionalized with petroleum vacuum residue.** J. Colloid Interface Sci. **2014**, 425, 168–177.

GAO, J.; XIANGY, H.; HENG, L.. Langmuir, 28, (2012), 4464.

GREENPEACE BRASIL. **Desastre no Golfo do México completa cinco anos.** 2015. Disponível em: <https://www.greenpeace.org/brasil/blog/desastre-no-golfo-do-mexico-completa-cinco-anos/>

GONÇALVES, D. P.. **Principais desastres ambientais no Brasil e no mundo.** Jornal da UNICAMP. 2017. Disponível em:<<https://www.unicamp.br/unicamp/ju/noticias/2017/12/01/principais-desastres-ambientais-no-brasil-e-no-mundo>>.

GONÇALVES, L. C. ; SEABRA, A. B. ; PELEGRINO, M. T. ; DE ARAUJO, D. R. ; BERNARDES, J. S. ; HADDAD, P. S.. **Superparamagnetic iron oxide nanoparticles dispersed in Pluronic F127 hydrogel: potential uses in topical applications.** RSC Advances: an international journal to further the chemical sciences, v. 7, p. 14496-14503, 2017.

GOULART, A; FIGUEIREDO, A., K.; LAGO, F.; DRUMMOND, F., R.; SOARES, I., F.; MATURAN, M.; SEIDI, P., R.; VADINAL, R., B.. **Química Verde na Indústria E&P.** Revista de Química Industrial. n 753. 10-6 ,10-13. 2016.

GUIDA, H., HENNINGTON, E. A., FIGUEIREDO, M. **Revisão crítica de publicações científicas sobre acidentes de trabalho fatais na indústria do petróleo e gás.** Laboreal vol.14 no.2 Porto dez. 2018

GUPTA, A. K; GUPTA, M.. Biomaterials 26, (2005), 3995.

HADDAD, P S; BRITOS, T N; SANTOS, M C; SEABRA, A B ; PALLADINO, M V ; JUSTO, G Z.. **Synthesis, Characterization and Cytotoxicity Evaluation of Nitric Oxide-Iron Oxide magnetic Nanoparticles.** Journal of Physics. Conference Series (Print), v. 617, p. 012022, 2015.

HADDAD, P S.; SEABRA, A .B.. **Biomedical applications of magnetic nanoparticles.** In: Nadya Gotsiridze Columbus. (Org.). Iron Oxides: Structure, Properties and Applications (Nova Science Publishers, Inc., Nova York, 2012, vol.1, 1<sup>st</sup> edn.), pp.165–188.

HADDAD, P. S.; BRITOS, T. N.; LI, L. M.; LI, L. D.. **Preparation, Characterization and Tests of Incorporation in Stem Cells of Superparamagnetic Iron Oxide.** Journal of Physics. Conference Series (Print), v. 617, p. 012002, 2015.

HADDAD, P S.; SANTOS, M. C.; DE GUZZI CASSAGO, C. A.; BERNARDES, J. S.; DE JESUS, M. B. ; SEABRA, A. B.. **Synthesis, characterization, and cytotoxicity of glutathione-PEG-iron oxide magnetic nanoparticles.** Journal of Nanoparticle Research (Online), v. 18, p. 369, 2016.

JORNAL DA UNICAMP. **Principais desastres ambientais no Brasil e no mundo.** Disponível em < <https://www.unicamp.br/unicamp/ju/noticias/2017/12/01/principais-desastres-ambientais-no-brasil-e-no-mundo>>

KIM, D. K.; MIKHAYLOVA, M.; ZHANG, Y.; MUHAMMED, M.. Chem. Mater.15, 1617-1620, 2003.

KIM,D. K.; ZHANG, Y.; VOIT, W. J.. MAGN. Mater. 225, 30, 2001.

KLUG, H.P.; ALEXANDER, L.E. **X-Ray Diffraction Procedures For Polycrystalline and Amorphous Materials**, 2nd. ed., Wiley-Interscience, New York, 1974.

KUNERT R.. **Processamento primário de petróleo**. Universidade Petrobrás, Escola de Ciências e Tecnologias. E&P (2007).

LEAL, G. C.; FARIAS, M. S.; ARAUJO, A. F.. **O Processo de Industrialização e seus Impactos no Meio Ambiente Urbano**. Qualitas Revista Eletrônica. v.7. n.1. 2008.

LIMA, R.; OLIVEIRA, J. L.; LUDESCHER, A.; MOLINA, M. M.; ITRI, R.; SEABRA, A. B.; HADDAD, P. S.. **Nitric oxide releasing iron oxide magnetic nanoparticles for biomedical applications: cell viability, apoptosis and cell death evaluations**. Journal of Physics. Conference Series (Print), v. 429, p. 012034, 2013.

LIMA, R.; OLIVEIRA, J. L.; MURAKAMI, P. S. K.; MOLINA, M. A. M.; ITRI, R.; HADDAD, P.; SEABRA, A. B.. **Iron oxide nanoparticles show no toxicity in the comet assay in lymphocytes: A promising vehicle as a nitric oxide releasing nanocarrier in biomedical applications**. Journal of Physics. Conference Series (Print), v. 429, p. 012021, 2013.

LIVERI, V. T.. **Controlled Synthesis of Nanoparticles in Microheterogeneous Systems**; Springer Science Business Media, Inc.: New York, 2006, vol.1, 1<sup>st</sup>, edn. pp.1.

LIU, Z. L., et al.. Mater. Synth. Process. 10, (2002), 83.

LU, A. H.; SALABAS, E. L.; SCHUTH, F.. Ang .Chem. Int .Ed. 46, 1222, 2007.

MOLINA, M. M.; SEABRA, A. B.; DE OLIVEIRA, M. G.; ITRI, R.; HADDAD, P. S.. **Nitric oxide donor superparamagnetic iron oxide nanoparticles**. Materials Science & Engineering. C, Biomimetic Materials, Sensors and Systems (Print), v. 33, p. 746-751, 2013.

MOORE, M., N., ALLEN, J., I., MCVEIGH, A., SHAW, J. **Lysosomal and autophagia reactions as predictive indicators of environmental impact in aquatic animals**. Autophagic. p. 217-220, 2006.

NASSAR, N., N. **Asphaltene adsorption onto alumina nanoparticles: kinetics and thermodynamic studies**. Energy Fuels. 2010;24(8):4116–22.

NIQUIST R. A., KAGEL R. O. **Infrared spectra of inorganic compounds (3800-45 cm<sup>-1</sup>)**, 1st ed., Academic Press, New York, 1971.

NITSCHKE, M.; PASTORE, M. G.; **Biossurfactantes: Propriedades e Aplicações**. Química Nova. Vol 25.772-776. 2002.

NYANKSON, E.; RODENE, D.; GUPTA, R. B. **Water, Air, & Soil Pollution**; (2016) 227: 29.

PETROBRÁS. **Política de segurança, meio ambiente e saúde**. Disponível em <http://www.petrobras.com.br/pt/sociedade-e-meio-ambiente/meio-ambiente/politica-de-seguranca-meio-ambiente-e-saude/>

PEREIRA, G. F.; COSTA, F. N.; SOUZA, J. A.; HADDAD, P. S.; FERREIRA, F. F.. Journal off Magnetism and Magnetic Materials. 456 (2018) 108-117.

PINTOR, A.; VÍLAR, V.; BOTELHO, C.; BOAVENTURA, R.; **Oil and grease removal from wastewaters: Sorption treatment as an alternative to state-of-the-art Technologies. A critical review**. Chemical Engineering Journal. 229-255. 29 2016.

QUINA, F. H. **Nanotecnologia e o meio ambiente: perspectivas e riscos**. Química Nova, São Paulo, v. 27, n. 6, p. 1028-1029, 2004.

REDDY, P. M., CHANG, C. J., CHEN, J. K., WU, M. T., WANG, C. F. **Robust polymer grafted Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanospheres for benign removal of oil from water**. Elsevier, v 368, p 27-35, 2016.

RODOVALHO, F., L.; **Elaboração de nanosorbentes magnéticos à base de nanopartículas de Co<sub>0,5</sub>Mn<sub>0,5</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> funcionalizadas com polidimetilsiloxano como protótipos para remediação de águas contaminadas com derivados de combustíveis fósseis**. 2015. 84 f. Dissertação (Mestrado em Nanociência e Nanobiotecnologia)- Instituto de Ciências Biológicas, Universidade de Brasília, Brasília. 2015.

SANTOS M. C., SEABRA, A. B., PELEGRINO, M. T., HADDAD, P. S. P.S.. **Synthesis, characterization and cytotoxicity of glutathione- and PEG-glutathione-superparamagnetic iron oxide nanoparticles for nitric oxide delivery**. Applied Surface Science, v.357, p 26-35,2016.

SEABRA, A. B.; HADDAD, P. ; DURAN, N. **.Biogenic synthesis of nanostructured iron compounds: applications and perspectives.** IET Nanobiotechnology, v. 7, p. 90-99, 2013.

SEABRA, A.B.; MARTINS, D.; SIMÕES, M.M.S.G.; da SILVA .; BROCCHI. M.; de OLIVEIRA M.G. *Materials Artificial Organs*, **34**, (2010), E204-E214.

SEABRA, A. B.; PASQUÔTO, T.; FERRARINI, A. C.; SANTOS, M. C.; HADDAD, P.; DE LIMA, R. **.Preparation, Characterization, Cytotoxicity, and Genotoxicity Evaluations of Thiolated- and S-Nitrosated Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles: Implications for Cancer Treatment.** Chemical Research in Toxicology, v. 27, p. 1207-1218, 2014.

SCHULZ, P., A. **Há mais história lá embaixo- um convite para rever uma palestra.** Revista Brasileira de Ensino de Física. v.40, nº 4, 2017.

SOLARES, S. B., ZAHEDI, M. G., PINTO, J., NANNI, G., FRAGOULI, D., ATHANASSIOU, A. **Oil removal from water–oil emulsions using magnetic nanocomposite fibrous mats.** RSC Advances, v 75, 2016.

SUPERINTERESSANTE. **Como é a limpeza de uma área atingida por vazamento de petróleo?** Disponível em <<https://super.abril.com.br/mundo-estranho/como-e-a-limpeza-de-uma-area-atingida-por-vazamento-de-petroleo>>

SZEWCZYK, S., B. **.Processos envolvidos em um derramamento de óleo no mar.** Rio Grande, RS. 2006.

TAO, K.; DOU, H.; SUN,K. **.Colloids and Surfaces A: Phys. And Eng. Aspects**, 320, (2008), 115.

TARTAJ, P.; MORALES, M. P.; VEINTEMILLAS-VERDAGUER, S. J.. *J. of Phys. D-Appl. Phys.*,36,(2003), R12.

TEIXEIRA, A. P. C. et al. **Iron: a versatile element to produce materials for environmental applications.** Journal of the Brazilian Chemical Society, v. 23, p. 1579-1593, 2012.

THE ROYAL SOCIETY. **Nanoscience and nanotechnologies: opportunities and uncertainties.** p. 1-111. 2004.



WANG, H., LIN, K. Y., JING, B., KRYLOVA, G., SIGMON, G. E., GIN, P. M. ZHU, Y., NA, C. **Removal of oil droplets from contaminated water using magnetic carbon nanotubes.** Elsevier, v 47, p 4198- 4205, 2013.

ZANONI, E., T. **Avaliação de nanoestruturas de silica na liberação controlada de feromônios repelentes de abelhas.** Dissertação. UNESC, 2018.

ZARBIN, A., J. **Química de (nano)materiais.** Quim. Nova. v. 30, p. 1469-1479,2007.

ZHANG, H. W.; Liu, Y.; Sun, S. H. *Front.Phys.China*, 5, (2010), 347.

ZHAO, X. et al. **Polymer-supported nanocomposites for environmental application:** A review. Chemical Engineering Journal, v. 170, p. 381-394, 2011.